

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

Strukturelle und präparative Beiträge zur Chemie der Carboxylat- und Phosphonatderivate von Polyoxometallaten

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Robert Kircheisen

geboren am 19. April 1968 in Halle / Saale

Gutachter:

1. Prof. Dr. Christian Robl
2. Prof. Dr. Wolfgang Weigand

Tag der öffentlichen Verteidigung: 09.10.2002

Inhalt

1	Einleitung und Problemstellung	7
2	Einführung in die Polyoxometallatchemie	9
2.1	Historisches.....	9
2.2	Grundlegende Heteropolyanionenstrukturen.....	10
2.2.1	Polyanionen mit tetraedrisch koordiniertem Heteroelement	10
2.2.2	Polyanionen mit oktaedrisch koordiniertem Heteroelement.....	12
2.2.3	Polyanionen mit ikosaedrisch koordiniertem Heteroelement	13
2.2.4	Nomenklatur von Polyoxometallaten	13
2.3	Bildung und Struktur von Polyoxometallaten	14
3	Carboxylatderivate des $[\text{SeMo}_6\text{O}_{21}(\text{OH})_6]^{8-}$ Grundkörpers.....	23
3.1	Stand der Forschung.....	23
3.2	Synthesestrategien zur Darstellung von Carboxylaten des $[\text{SeMo}_6\text{O}_{21}(\text{OH})_6]^{8-}$ - Anions	25
3.3	Das Trisuccinato-di(hexamolybdoselenit) – Anion $[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_4)_3]^{10-}$	28
3.3.1	IR-Spektrum.....	29
3.3.2	Thermoanalytische Untersuchungen	30
3.3.3	Strukturanalyse	31
3.3.3.1	Die Struktur des Hexamolybdoselenit-Grundkörpers.....	34
3.4	Das Trisulfosuccinato-di(hexamolybdoselenit) – Anion $[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{SO}_3)_3]^{13-}$	35
3.4.1	IR-Spektrum.....	36
3.4.2	Thermoanalytische Untersuchungen	37
3.4.3	Strukturanalyse	38
3.4.3.1	Die Struktur des Hexamolybdoselenit-Grundkörpers.....	41
3.5	Das Kondensationsprodukt mit Arginin.....	42
3.5.1	IR-Spektrum.....	43
3.5.2	Thermoanalytische Untersuchungen	44
3.6	Weitere Carboxylatderivate des Hexamolybdoselenitanions	45

4	Umsetzungen mit Defektvarianten des <i>Keggin</i>-Anions.....	47
4.1	Stand der Forschung.....	47
4.2	Synthesestrategien zur Darstellung von Carboxylaten des [PW ₉ O ₃₄] ⁹⁻ - Anions	48
4.3	Umsetzungen in wäßriger Lösung	49
4.4	Umsetzungen in organischen Lösungsmitteln	50
5	Die <i>Strandberg</i>-Anionen [(RP)₂Mo₅O₂₁]⁴⁻	53
5.1	Na ₂ K ₄ [(O ₂ CCH ₂ P) ₂ Mo ₅ O ₂₁] · 5 ¾ H ₂ O.....	53
5.1.1	IR – Spektrum	54
5.1.2	Thermoanalytische Untersuchungen.....	55
5.1.3	Strukturanalyse.....	56
5.1.3.1	Die Struktur des P ₂ Mo ₅ O ₂₁ – Grundkörpers.....	58
5.1.3.2	Bindungen in der Phosphonoacetat-Gruppe	60
5.1.3.3	Die Koordination der Natrium- und Kaliumkationen	61
5.2	K ₈ [{SeO ₃ (O ₂ CCH ₂) ₂ NCH ₂ P} ₂ Mo ₅ O ₂₁] · 14 H ₂ O.....	63
5.2.1	IR-Spektrum	64
5.2.2	Thermoanalytische Untersuchungen.....	65
5.2.3	Strukturanalyse	66
5.2.3.1	Die Struktur des P ₂ Mo ₅ O ₂₁ – Grundkörpers.....	68
5.2.3.2	Bindungen im Phosphonomethyliminodiessigsäurerest	70
5.2.3.3	Die Koordination von Selen	71
5.2.3.4	Die Koordination der Kaliumionen.....	73
5.3	Weitere Pentamolybdodiphosphonate.....	74
6	Zusammenfassung.....	75
6.1	Das System Molybdat – Selenit - Carbonsäure	75
6.2	Das System PW ₉ O ₃₄ ⁹⁻ - Carbonsäure	76
6.3	Die <i>Strandberg</i> -Anionen	76

7	Materialien und Methoden	77
7.1	Analytik	77
7.1.1	Röntgenstrukturanalyse.....	77
7.1.2	Pulveraufnahmen.....	77
7.1.3	Infrarotspektroskopie	77
7.1.4	Thermographische Methoden.....	78
7.1.5	Elementaranalyse.....	78
7.1.5.1	Qualitative Nachweise.....	78
7.1.5.2	Gravimetrische Bestimmungen.....	78
7.1.5.3	C, H, N, S – Bestimmungen	79
7.1.6	pH-Wert – Bestimmung.....	79
7.2	Verwendete Chemikalien	80
7.3	Berechnung der Bindungsordnung.....	81
8	Literaturverzeichnis.....	83
A	Anhang	87

1 Einleitung und Problemstellung

Verschiedenartige Polyoxometallate der allgemeinen Formel $[X_xM_yO_z]^{n-}$ ($X=Si, P, As, Se$ usw., $M=V, Nb, Ta, Mo, W$) sind seit der Entdeckung dieser Verbindungsklasse in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts in großer Zahl beschrieben worden. Nichtsdestoweniger zieht diese interessante Klasse vielfältiger chemischer Verbindungen bis heute weite Aufmerksamkeit auf sich.

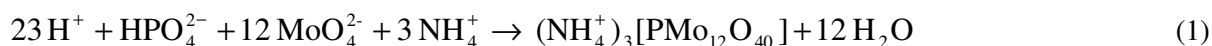
Einige wenige Vertreter der Polyoxometallate zeichnen sich durch ihre herausragende Stabilität aus und sind oft unter dem Namen ihrer Entdecker bekannt z.B. als *Keggin*-, *Anderson-Evans*-, *Dexter-Silverton*- oder *Dawson*-Anion. Jedoch lassen sich noch weitere Anionentypen durch sorgfältige Wahl der Syntheseparameter als Zwischenprodukte dieser Kondensationsreaktionen darstellen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden solche Reaktionen bei Anwesenheit organischer Säuren als einem zusätzlichem Kondensationspartner untersucht.

2 Einführung in die Polyoxometallatchemie

2.1 Historisches

Bei der Zugabe von Ammoniummolybdat zu Phosphorsäure erhielt *Berzelius* 1826 ^[1] einen gelben kristallinen Niederschlag des, wie heute bekannt ist, Ammoniumsalzes der Dodekamolybdato-phosphorsäure (Gl. 1).



Diese Reaktion dient auch heute noch zum Phosphat-Nachweis. 1862 wurde durch *Marignac* ^[2] das erste Heteropolywolframat dargestellt. Am Beispiel der Dodekawolframatokieselsäure und ihrer Salze konnte er die analytische Zusammensetzung dieser Art von Verbindungen bestimmen. In den folgenden Jahrzehnten wurde eine Vielzahl weiterer Polyoxometallate beschrieben ^[3, 4].

Erste Strukturvorschläge von *A. Werner* nehmen von Sauerstoff koordinierte Metallkationen als Grundbausteine an und gehen von einer Verknüpfung dieser einzelnen Bausteine über gemeinsame Sauerstoffatome aus. Nach der *Mioliati-Rosenheim*-Theorie, die 1908 von *Mioliati* und *Pizzighelli* ^[5] aufgestellt und von *Rosenheim* weiterentwickelt wurde, bestehen die Heteropolyverbindungen ¹ aus Metall-Sauerstoff-Tetraedern (mit dem Metallion im Tetraederzentrum) die als einfache oder verbrückende Liganden das Heteroatom sechsfach koordinieren. Allerdings führen die *Mioliati-Rosenheim*-Formeln bei nicht sechsfach koordinierten Heteroatomen zu einer von der tatsächlichen Zusammensetzung abweichenden Summenformel, die eine falsche Anionenladung bedingt (siehe Tab. 1). Die ebenfalls aufgeführte Oxid-Schreibweise wird in älteren Veröffentlichungen verwendet.

¹ Die Heteropolyverbindungen fasst man mit den Isopolyverbindungen zu den Polyverbindungen zusammen. Die Begriffsvielfalt in der Literatur (Isopolyanionen, Heteropolyanionen, Heteropolysalze, Isopolysäuren, Heteropolysäuren, Polyoxoanionen, Polyanionen, Polyverbindungen) ist verwirrend und führt manchmal zu Überschneidungen mit anderen Substanzklassen.

A. Müller schlug vor, die Bezeichnung Metall-Sauerstoff-Cluster einzuführen, diese hat sich aber nicht durchgesetzt. Heute versteht man im allgemeinen unter Polyoxometallaten nur die Polyanionenverbindungen von Vanadium, Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram.

Tab. 1 Verschiedene Formel-Schreibweisen für Polyoxometallate

Formel nach <i>Miotali-Rosenheim</i>	Moderne Formel	ältere Oxid-Schreibweise
$\text{Na}_6[\text{Te}(\text{MoO}_4)_6]$	$\text{Na}_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$	$3 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{TeO}_3 \cdot 6 \text{ MoO}_3$
$\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$	$\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$	$0,5 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 12 \text{ MoO}_3 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$
$\text{H}_{12}[(\text{W}_2\text{O}_7)_4\text{P}(\text{O})\text{W}_2\text{O}_7\text{P}(\text{O})(\text{W}_2\text{O}_7)_4]$	$\text{H}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18 \text{ WO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$

Ein 1929 von *Pauling* vorgeschlagenes Modell zog auch tetraedrisch koordinierte Heteroatome in Betracht, die von ausschließlich über Ecken verknüpften Metall-Sauerstoff-Oktaedern umgeben sind ^[6]. Die von *Pauling* formulierten Formeln (z. B. $\text{H}_3[\text{PO}_4\text{Mo}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_{36}]$ für die Dodekamolybdato-phosphorsäure) geben zwar die korrekten Anionenladungen wieder, aber die Beschränkung auf Eckenverknüpfung ergibt auch hier von der tatsächlichen Zusammensetzung abweichende Summenformeln.

Vier Jahre später zeigte *Keggin* Röntgenstrukturanalyse (aus Pulveraufnahmen) von $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ den tatsächlichen Aufbau dieser Heteropolysäure ^[7]. Das *Keggin*-Anion besteht aus einem zentralen Phosphat-Tetraeder der von zwölf sowohl über Ecken als auch über Kanten verknüpften Wolfram-Sauerstoff-Oktaedern umgeben ist. Nachdem *Evans* 1948 die Struktur des $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ -Anions aufklärte ^[8], entwickelte sich die Röntgenstrukturanalyse zu einer immer wichtigeren Methode in der Polyanionenchemie.

In der heutigen Zeit beschäftigen sich zahlreiche Arbeitsgruppen mit der Erforschung und Anwendung dieser Verbindungsklasse. Die Kombination der fünf Polyelemente Vanadium, Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram mit mehr als 70 bis jetzt bekannten Heteroelementen und mit organischen und metallorganischen Baugruppen ergibt mannigfaltige Strukturmöglichkeiten. Zur Untersuchung werden fast alle modernen instrumentellen Analysemethoden herangezogen. Eine Anzahl Monographien und Übersichtsartikel spiegeln den Forschungsstand auf diesem Gebiet wider ^[9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16].

2.2 Grundlegende Heteropolyanionenstrukturen

In den zur Zeit bekannten Heteropolyanionen weisen die Heteroatome Koordinationszahlen von 3 bis 12 auf, wobei vier- und sechsfache Koordinationen bevorzugt werden.

2.2.1 Polyanionen mit tetraedrisch koordiniertem Heteroelement

Für tetraedrisch koordinierte Heteroelemente sind die *Keggin*-Struktur (z. B. $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) und deren Derivate von besonderer Bedeutung.

Von den 12 Oktaedern sind jeweils drei über gemeinsame Kanten zu einer M_3O_{13} -Einheit verknüpft. Diese vier M_3O_{13} -Einheiten sind so über gemeinsame Ecken miteinander

verbunden, daß sie das in der Mitte liegende Heteroatom tetraedrisch umgeben (Abb. 1). Durch Rotation der einzelnen Einheiten um jeweils 60° sind vier weitere Isomere möglich (Abb. 2).

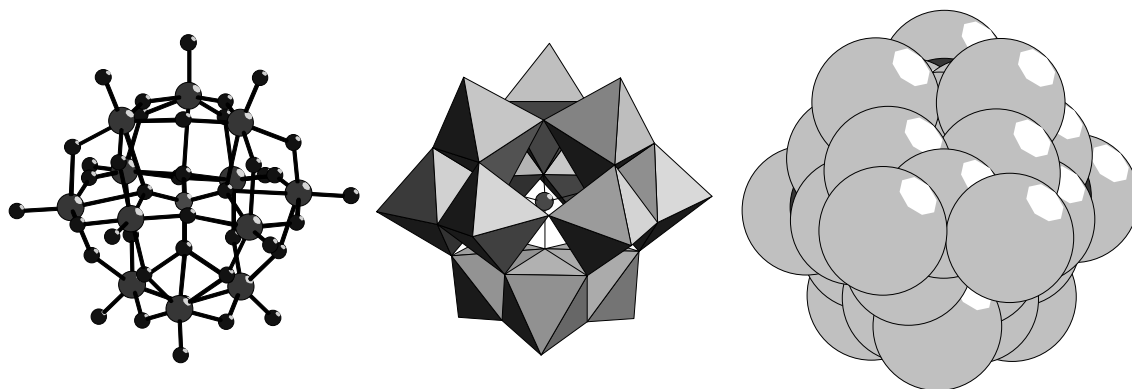


Abb. 1 Das α -Keggin-Anion in Kugel-Stab-, Polyeder- und raumfüllender Darstellung

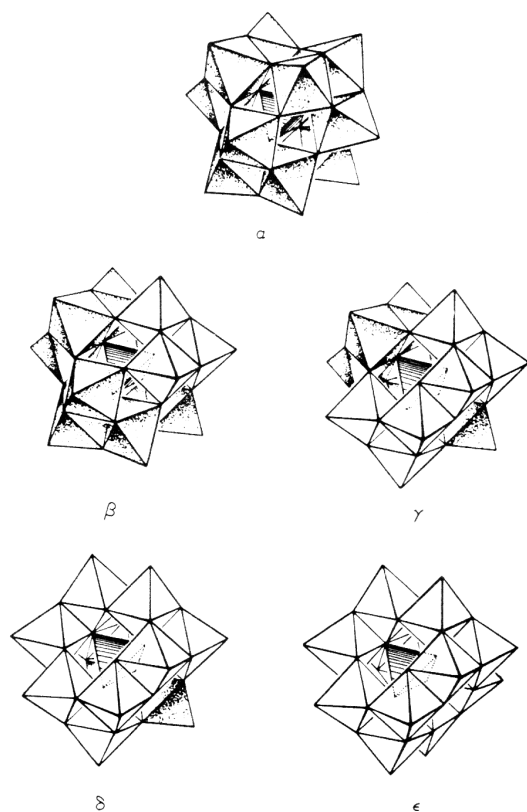


Abb. 2 Die fünf Isomeren (α , β , γ , δ , ϵ) der *Keggin*-Struktur

Werden aus drei der vier M_3O_{13} -Einheiten jeweils ein Oktaeder entfernt (schraffierte Oktaeder in Abb. 3 links) und zwei solcher Fragmente (Abb. 3 Mitte) miteinander verbunden, ergibt sich das *Dawson*-Anion (Abb. 3 rechts).

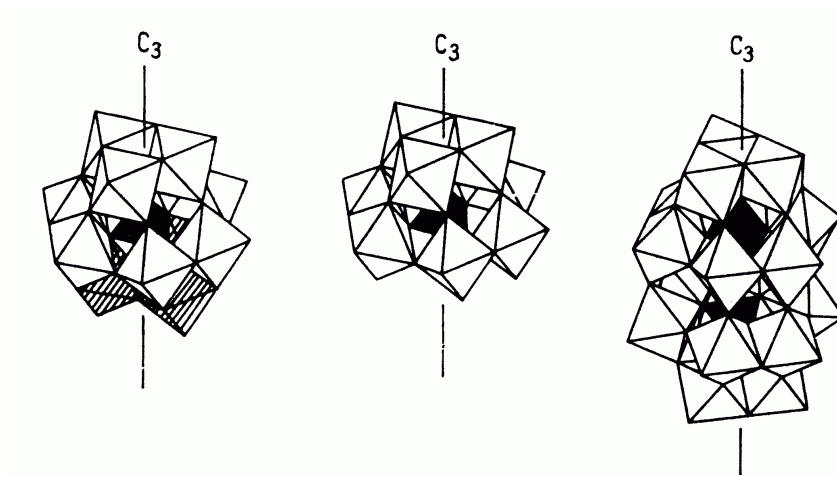


Abb. 3 Das *Dawson*-Anion (z. B. $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$)
Die PO_4 -Tetraeder sind schwarz dargestellt.

Ebenfalls tetraedrisch koordinierte Heteroatome enthält das *Strandberg*-Anion. Fünf ringförmig angeordnete Oktaeder sind über vier Kanten und eine Ecke miteinander verbunden. Ober- und unterhalb dieses Ringes befinden sich die Heteroatome, wobei jeweils drei ihrer Tetraederecken von Sauerstoffatomen des Ringes besetzt sind.

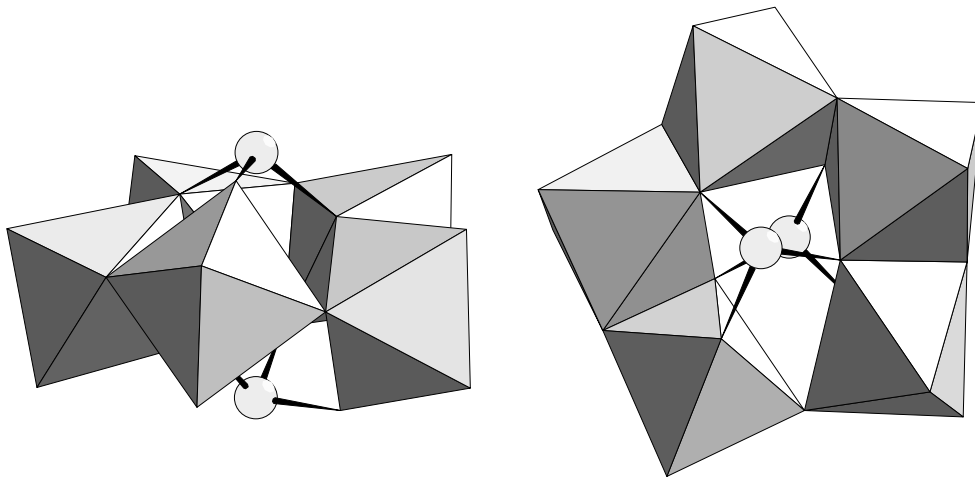


Abb. 4 Das *Strandberg*-Anion (z. B. $[\text{Se}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}]^{4-}$)
Das freie Elektronenpaar des Se^{IV} besetzt die vierte Tetraederposition.

2.2.2 Polyanionen mit oktaedrisch koordiniertem Heteroelement

Eine 1937 von *Anderson* ^[17] für 1:6-Heteropolyanionen und für das Heptamolybdat $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ vorgeschlagene Struktur wurde 1948 von *Evans* ^[18] für $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ bestätigt. Sechs in einer Ebene über gemeinsame Kanten zu einem Ring verbundene Metall-Sauerstoff-Oktaeder umschließen das ebenfalls oktaedrisch koordinierte Heteroatom (Abb. 5 links). Es liegt somit ein kleiner Ausschnitt aus einer dichten Kugelpackung mit Besetzung der

Oktaederlücken vor. Die Struktur des Heptamolybdates (Abb. 5 rechts) löste *Lindqvist* 1950 [19].

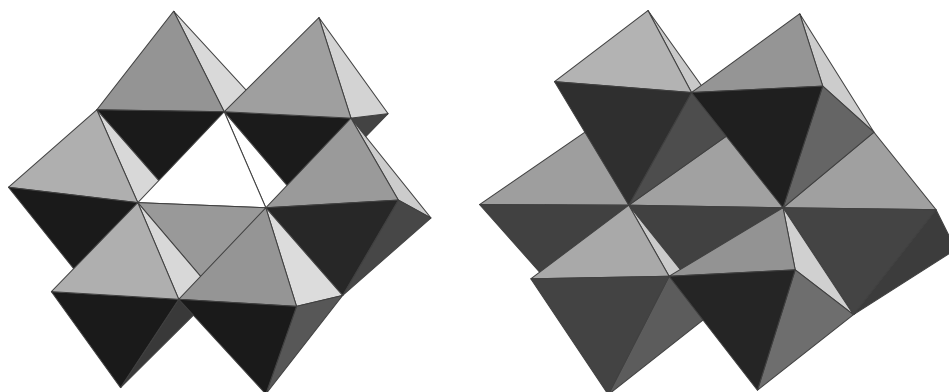


Abb. 5 links) Das *Anderson-Evans*-Anion (z. B. $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$)
 rechts) Das Heptamolybdat-Ion ($[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$)

2.2.3 Polyanionen mit ikosaedrisch koordiniertem Heteroelement

Eine für Polyoxometallate ungewöhnliche Flächenverknüpfung von Oktaedern ergibt sich bei zwölfmal koordinierten Heteroatomen (Abb. 6). Sechs Paare flächenverknüpfter Oktaeder sind untereinander so über gemeinsame Ecken verbunden, daß 12 Sauerstoffatome das im Zentrum gelegene Heteroatom ikosaedrisch umschließen [20].

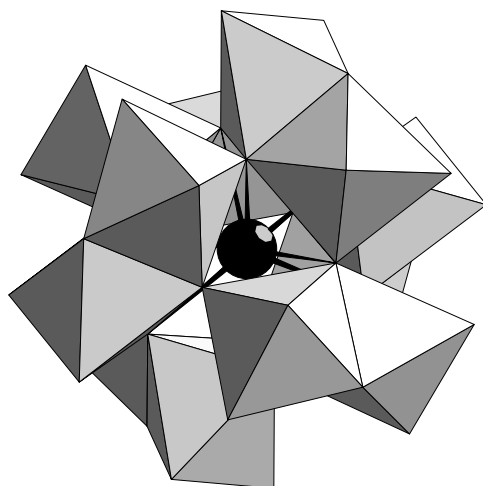


Abb. 6 Das *Dexter-Silverton*-Anion (z. B. $[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$)

2.2.4 Nomenklatur von Polyoxometallaten

Die Nomenklatur der Polyoxometallate ist durch die IUPAC geregelt [21, 22]. Die Metall- und Sauerstoffatome werden durchnummeriert (Abb. 7). Dadurch ergeben sich sehr lange Namen, die praktisch nicht benutzt werden. So lautet der exakte Name für $\alpha\text{-}[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$: 1e.2b,1b.3c,1e.4a,1d.9a,2c.3b,2d.5a,2e.6a,3d.7a,3e.8a,4c.5b,4d.9c,4f.10b,5e.6d,5f.10c,6c.7b,

6f.11b,7e.8d,7f.11c,8c.9b,8f.12b,9f.12c,10f.11d,10d.12f,11f.12d-tetrakosa- μ -oxo- μ_{12} -
(tetraoxosilicato-O^{1.4.9},O^{2.5.6},O^{3.7.8},O^{10.11.12})-dodeka(oxowolframato)(4-).

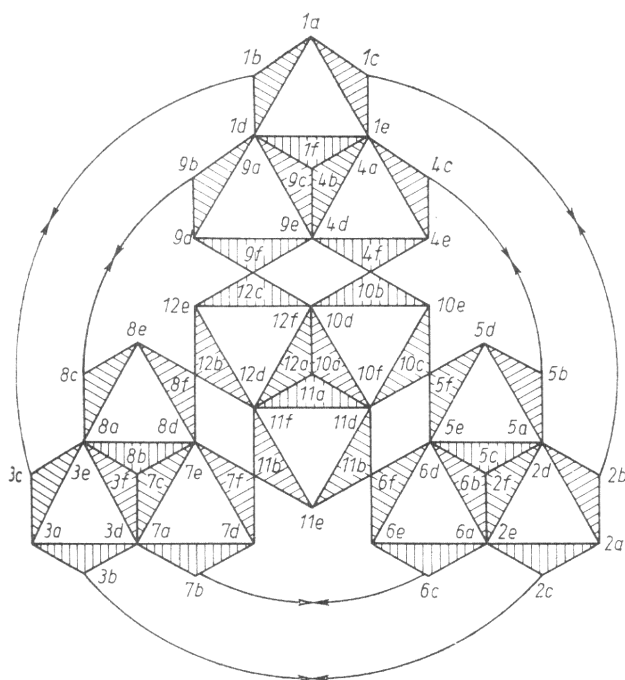
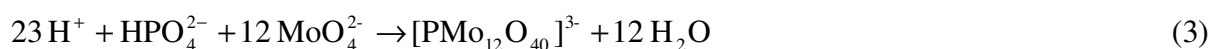


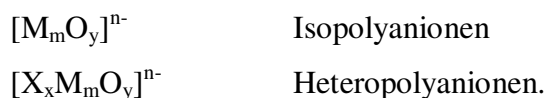
Abb. 7 Das α -Keggin-Anion in aufgeklappter Darstellung

2.3 Bildung und Struktur von Polyoxometallaten

Beim Ansäuern von Lösungen monomerer Oxoanionen bilden sich Isopolyanionen (Gl. 2) bzw. Heteropolyanionen (Gl. 3) bei Anwesenheit eines Heteroelements in anionischer oder kationischer Form:



Die dabei entstehenden Anionen entsprechen folgenden allgemeinen Zusammensetzungen:



M steht für die Polyelemente Molybdän oder Wolfram und etwas eingeschränkter für Vanadium, Niob und Tantal (Tab. 2) oder Mischungen dieser Polyelemente in höchster bzw. hoher Oxidationsstufe. X steht für eines der mehr als 70 bekannten Heteroelemente. Dabei sind die Iso- und Heteropolyverbindungen - die Polyoxometallate - der genannten fünf Polyelemente untereinander recht ähnlich und unterscheiden sich von den Polyanionenverbindungen der Hauptgruppenelemente.

Beide Arten von Polyanionen, die der Nebengruppenelemente 5 und 6 und die der Hauptgruppenelemente, sind aus miteinander verbundenen Metall-Sauerstoff-Polyedern MO_n

($n = 4$ bis 6) aufgebaut. Dabei zeichnen sich die Polyoxometallate durch einen überwiegenden Aufbau aus MO_6 -Oktaedern mit kurzen terminalen $\text{M}=\text{O}$ ($d\pi\text{-}p\pi$) Bindungen aus, die zur Bildung "geschlossener" diskreter Strukturen mit derartigen nach außen gerichteten Bindungen führen. Dagegen zeigen die Hauptgruppen-Polyanionen, besonders die Silicate und Phosphate, eher "offene" oder polymere Strukturen aus miteinander verbundenen MO_4 -Tetraedern ^[16].

Tab. 2 Polyanionenbildende Elemente
(Die typischen Polyelemente sind hervorgehoben.)

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	<u>V</u>	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	<u>Mo</u>	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	<u>W</u>	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Die genaue Zusammensetzung der Produkte von Polykondensationsreaktionen nach Gl. 2 und Gl. 3 lässt sich allerdings nur in wenigen Fällen exakt vorhersagen. Sie hängt ab von einer Vielzahl von Parametern wie pH-Wert, Temperatur, Konzentration, stöchiometrischen Verhältnis der eingesetzten Stoffe, Reihenfolge der Zugabe, Art der weiteren anwesenden Kationen usw.

Die wichtigsten strukturellen Besonderheiten der Polyoxometallate sind in folgenden Regeln zusammengefasst (*Lunk und Schönherr* ^[15]):

Die Polyoxometallate entstehen durch Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen in wässriger Lösung.

Die dabei entstehenden anionischen Struktureinheiten sind in der Regel aus Metall-Sauerstoff-Oktaedern aufgebaut, die über Ecken und Kanten und seltener über Flächen miteinander verknüpft sind.

Die polymeren Anionen haben häufig einen kugelähnlichen bzw. kompakten Aufbau.

Im Gegensatz zu organischen Polymerisations- und Polykondensationsreaktionen kann man bei den Polyanionen unter definierten Versuchsbedingungen eine einzige polymere Spezies

erhalten. Offensichtlich wird der Polykondensationsprozess bei Erreichen einer bestimmten Energiebarriere abrupt gestoppt.

Da die Energiebarriere von den Eigenschaften des Polyelements abhängt, ist die Polyanionengröße für verschiedene Polyelemente unterschiedlich.

Ob ein Metallion zur Polyanionenbildung befähigt ist, hängt unter anderem ab von

- Größe (Ionenradius)
- Ladung
- Elektronegativität
- Ionisierungspotential des zuletzt abgegebenen Elektrons.

Diese Eigenschaften und der pH-Wert bestimmen, welche Oxo-Liganden (H_2O , OH^- , O^{2-}) in wäßriger Lösung am Zentralkation vorliegen (Abb. 8).

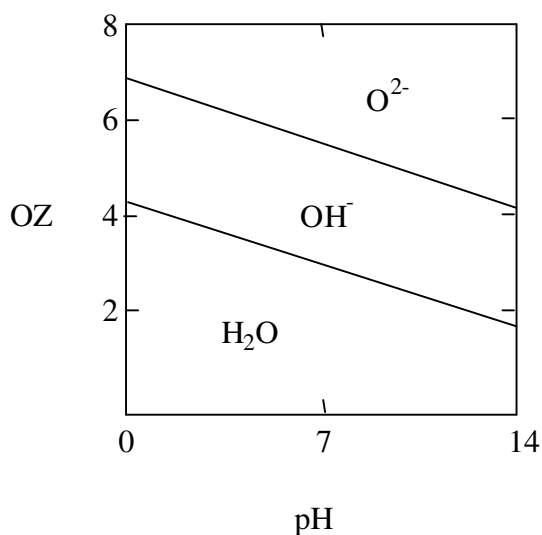


Abb. 8 Stabilitätsbereiche der koordinierten Oxo-Liganden in Abhängigkeit von Oxidationszahl des Kations und pH-Wert

Die großen Alkalimetallkationen ($I_1 < 10 \text{ eV}$) bilden so schwache Metall-Sauerstoff-Bindungen, daß die Anzahl der koordinierten Wassermoleküle nicht exakt definiert werden kann.

Bei Metallionen mit Oxidationszahlen von +2 bis +4 ($I_{2,3,4} = 10 \text{ bis } 50 \text{ eV}$) kann ein Teil der gebundenen Wassermoleküle Protonen abgeben und in der Folge können sich Hydroxo- und Oxobrücken ausbilden. Beispiele sind Chrom(III)-, Aluminium(III)- und Eisen(III)-salze, die typische Isopolyoxokationen bilden.

Sieben- und achtwertige Metallionen ($I_{7,8} = 80 \text{ bis } 120 \text{ eV}$) polarisieren die gebundenen Wassermoleküle so stark, daß diese vollständig deprotoniert und Tetroxospezies gebildet

werden. Das ist der Fall bei Permanganat- und Perrhenationen bzw. bei Ruthenium- und Osmiumtetroxid.

Metallionen mit Oxidationszahlen von +5 oder +6 ($I_{5,6} = 50$ bis 80 eV) dagegen bilden im alkalischen Bereich zwar ebenfals Tetroxoanionen aus, liegen aber unter sauren Bedingungen als gemischte Oxo-Hydroxo-Ionen vor, die - eine Mindestkonzentration vorausgesetzt - in sehr schnell ablaufenden Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen die Polyanionen aufbauen.

Die hohe sechste Ionisierungsenergie des Chrms (Tab. 3)² und die im Vergleich zu V^{5+} , Mo^{6+} und W^{6+} geringere Größe ($r(Cr^{6+}) = 0,58 \text{ \AA}$) mit der daraus folgenden maximalen Koordinationszahl vier zu Sauerstoff können die kaum ausgeprägte Polyanionenchemie von Chrom(VI) erklären. Die wenigen existierenden Polychromate wie $[Cr_2O_7]^{2-}$, $[Cr_3O_{10}]^{2-}$, $[Cr_4O_{13}]^{2-}$, $[O_3SO_2CrO_3]^{2-}$, $[HOAs(OCrO_3)_3]^{2-}$ usw. bestehen ausschließlich aus eckenverknüpften Tetraedern.

Tab. 3 Ionisierungsenergien ($I_{4,5,6}$) der Elemente der 5. und 6. NG ^[23, 24]

	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W
I_4 (eV)	46,7	38,3	33			
I_5 (eV)	65,3	50,6	45	69,5	54,5	48
I_6 (eV)				90,6	68,8	61

Eine weitere wesentliche Ursache für Bildung und Struktur von Polyoxometallaten liegt in der Ausbildung von $d\pi-p\pi$ -Bindungen und den daraus folgenden kurzen Bindungen zwischen Metallion und terminalen Sauerstoff (Abb. 9).

Elemente des p-Blocks in hohen Oxidationsstufen wie Te^{6+} und I^{7+} mit ähnlichen Ionenradien (Tab. 4) wie Mo^{6+} und W^{6+} sind aufgrund ihrer voll besetzten d-Orbitale nicht in der Lage solche starken Metall-Sauerstoff π -Bindungen zu bilden und sind demzufolge in weit geringerem Maß zur Polyanionenbildung befähigt.

Die terminalen Sauerstoffatome der Polyoxometallate besitzen eine geringe Basizität und verhindern somit eine weitergehende Polymerisation. Die geringe Ladungsdichte der Polyanionenoberfläche und die daraus resultierende schwache Bindung von Kationen bedingt die relativ gute Löslichkeit in wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungsmitteln.

² Polyoxometallate mit fünfwertigem Chrom als Polyelement sollten nach dieser Erklärung nicht unmöglich sein, sind es aufgrund der nicht vorhandenen wäßrigen Chemie von Cr^{5+} aber doch.

Tab. 4 *Shannon-Prewitt-Ionenradien* ^[25, 26] für sechsfache Koordination der Poyelemente und Elemente mit vergleichbaren Ionenradius

M^{n+}	r in Å	M^{n+}	r in Å
d-Elemente		p-Elemente	
Ti ⁴⁺	0,74	Al ³⁺	0,67
V⁵⁺	0,68	Ga ³⁺	0,76
Nb⁵⁺	0,78	Ge ⁴⁺	0,67
Ta⁵⁺	0,78	Sb ⁵⁺	0,74
Mo⁶⁺	0,73	Te ⁶⁺	0,70
W⁶⁺	0,74	I ⁷⁺	0,67
Re ⁷⁺	0,67		

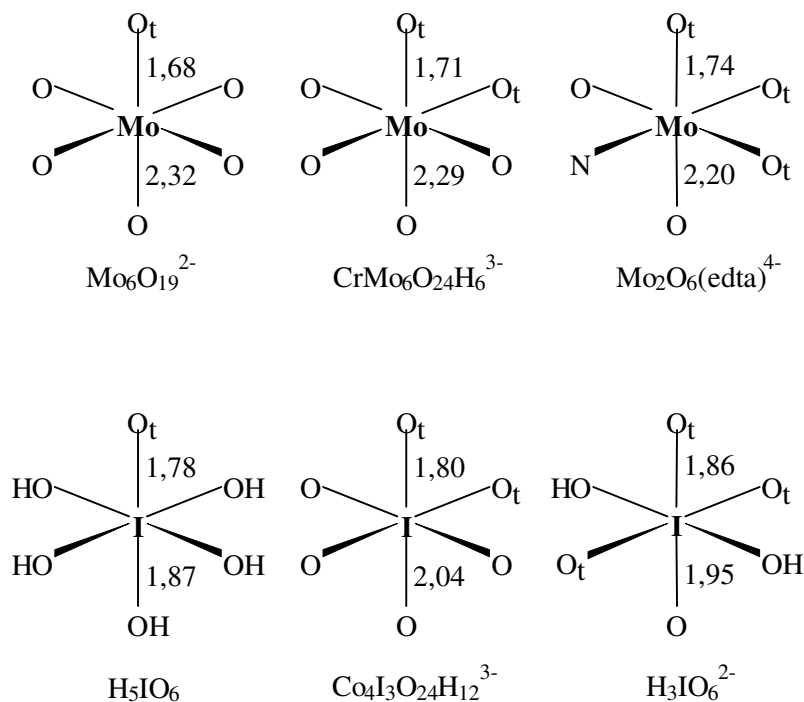


Abb. 9 Vergleich der Bindungslängen zu terminalen Sauerstoffatomen in Mo⁶⁺ und I⁷⁺

Der starke trans-Einfluß der M-O_t-Bindung gibt eine gute Erklärung für die *Lipscomb*-Regel ^[27], nach der keine Strukturen mit mehr als zwei Nichtbrückensauerstoffatomen (bzw. terminalen Sauerstoffatomen) existieren. Sind drei terminale Sauerstoffatome vorhanden (wie im Mo₂O₆(edta)⁴⁻ in Abb. 9), sind die verbleibenden zu dem Rest des Polyanions gerichteten Bindungen lang und demzufolge schwach. Dieses Polyanion verliert dann ein Metall-Sauerstoff-Oktaeder durch Abgabe einer MO₃-Gruppe ^[9].

Größe und Struktur von Polyanionen lassen sich auch durch *Coulombsche* Wechselwirkungen erklären. Werden zwei MO_6 – Oktaeder über eine gemeinsame Kante miteinander verknüpft, stoßen sich die beiden Metallatome voneinander ab (Abb. 10). Dabei sind die abstoßenden Kräfte umso größer, je höher die Ladungen der Polyatome sind. Verlassen nun die zwei benachbarten Metallatome die Oktaedermittelpunkte und entfernen sich voneinander, werden die Abstoßungskräfte geringer. Dies gelingt umso besser, je kleiner und komprimierbarer das Metallion ist.

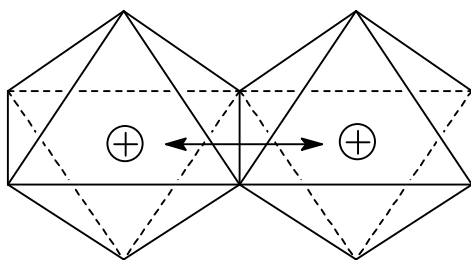


Abb. 10 *Coulombsche* Abstoßung der Zentralatome in kantenverknüpften Oktaedern

Ab einer bestimmten Anionengröße ist die Verringerung der Abstoßungskräfte durch Verzerrung der Oktaeder nicht weiter möglich und der Polykondensationsprozeß endet schließlich.

Auch die Gestalt von Polyoxometallaten läßt sich durch elektrostatische Wechselwirkungen erklären: Wird an ein kantenverknüpftes Oktaederpaar ein weiteres Oktaeder wiederum über eine Kante verknüpft, kann der M-M-M – Winkel 60° , 90° , 120° oder 180° betragen (Abb. 11). Dabei ist in der M_3O_{13} – Baueinheit mit 60° - Verknüpfung die bestmögliche Ladungsverteilung realisiert^[15]. Dieses Strukturmotiv wird in vielen Polyanionen (z. B. $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) angetroffen.

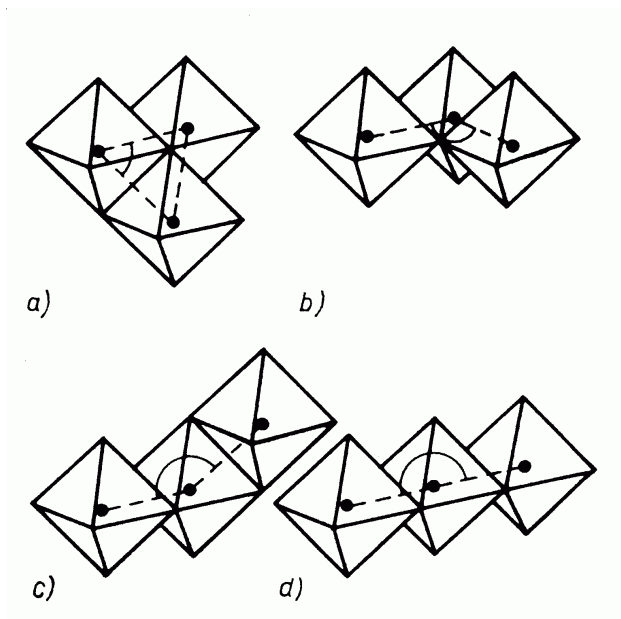


Abb. 11 Mögliche Anordnungen dreier kantenverknüpfter MO_6 -Oktaeder
a) 60° , b) 90° , c) 120° , d) 180°

Der Mechanismus der Polyanionenbildung ist noch nicht endgültig geklärt. Erste Vorstellungen dazu wurden von *Kepert* ^[28] und *Tytko* und *Glemser* ^[29] entwickelt. Der erste Schritt ist die Protonierung von MO_4^{2-} zu HMO_4^- . Ein solcher HMO_4^- - Tetraeder erhöht dann als zweizähniger Ligand die Koordinationszahl eines zweiten HMO_4^- - Tetraeders von 4 auf 6 (Abb. 12 a). In einer Reihe weiterer Additions- mit anschließenden Kondensationsschritten (Abb. 13) bauen sich dann die Polyanionen auf ^[30].

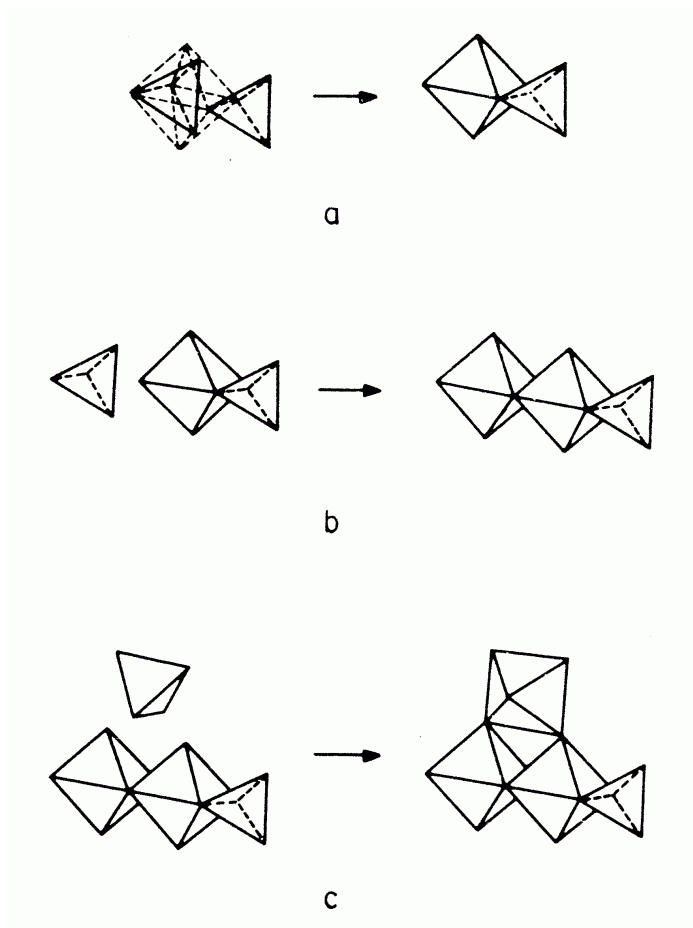


Abb. 12 Mögliche Addition von HMO_4^- - Tetraedern unter Bildung eines neuen Oktaeders an
 a) einen weiteren Tetraeder
 b) die Kante eines Oktaeders
 c) die Ecken zweier benachbarter Oktaeder

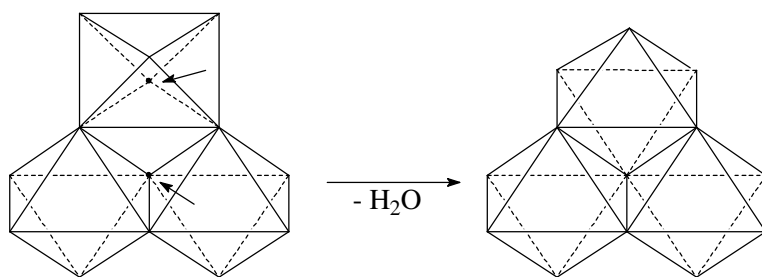


Abb. 13 Formale Bildung einer M_3O_{13} -Einheit durch Eliminierung von Wasser. Die mit Pfeilen bezeichneten Sauerstoffatome tragen Wasserstoff.

3 Carboxylatderivate des $[\text{SeMo}_6\text{O}_{21}(\text{OH})_6]^{8-}$ Grundkörpers

3.1 Stand der Forschung

Durch Reaktion von Molybdän(VI)-oxid, Schwefelsäure und Selendioxid in wässriger Lösung erhielten *Robl* und *Haake* farblose Kristalle von $\text{K}_8[\text{SeS}_3\text{Mo}_6\text{O}_{33}] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ ^[31]. Dieses Trisulfatohexamolybdoselenitanion kann als Prototyp für diese Verbindungsklasse angesehen werden.

Sechs ringförmig angeordnete Molybdän – Sauerstoff – Oktaeder bilden das Grundgerüst dieses Polyoxometallates (siehe Abb. 14). Die Verknüpfung der Oktaeder erfolgt abwechselnd über eine gemeinsame Kante bzw. Ecke. Im Zentrum des Ringes - oberhalb der von den sechs Molybdänatomen gebildeten Ebene - befindet sich das dreifach von Sauerstoff koordinierte Selenatom. Jedes Paar kantenverknüpfter Molybdän – Sauerstoff – Oktaeder wird durch eine Sulfatgruppe überkappt, wobei die Sulfat – Tetraeder mit den Molybdän – Sauerstoff – Oktaedern über gemeinsame Sauerstoffatome eckenverknüpft sind.

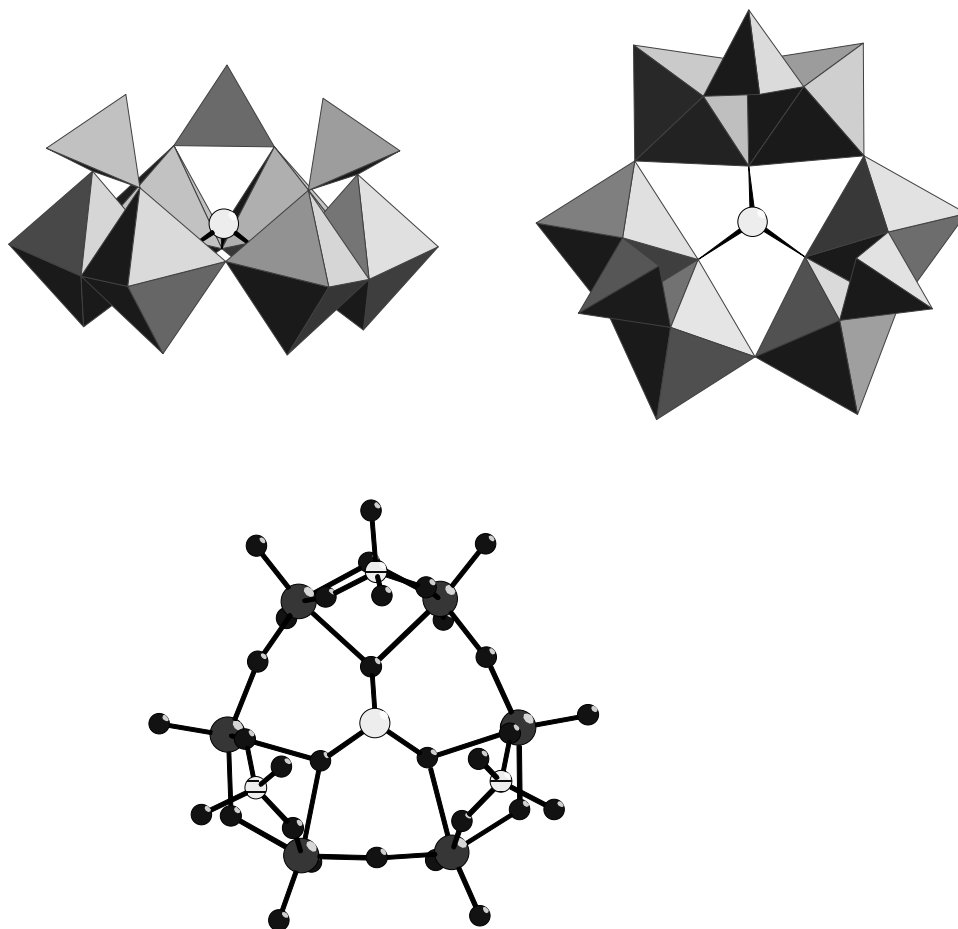


Abb. 14 Das $[\text{SeS}_3\text{Mo}_6\text{O}_{33}]^{8-}$ - Anion in Polyeder- und Kugel-Stab-Darstellung

Die Bindungslängen zwischen Molybdän und Sauerstoff lassen sich in Abhängigkeit der Art des gebundenen Sauerstoffatoms in drei Gruppen einteilen (Tab. 5, Abb. 15). Die kürzesten Bindungen existieren erwartungsgemäß zu den terminalen Sauerstoffatomen und die längsten zu den zu diesen transständigen Sauerstoffatomen. Die restlichen Bindungslängen liegen in der Mitte zwischen diesen beiden Extremen. Die Gesamtbindungsordnungen für die sechswertigen Molybdänatome liegen erwartungsgemäß zwischen 5,96 und 6,08.

Tab. 5 Molybdän – Sauerstoff – Bindungslängen im $\text{K}_8[\text{SeS}_3\text{Mo}_6\text{O}_{33}] \cdot 5,5 \text{ H}_2\text{O}$

Art des gebundenen Sauerstoffatoms	Molybdän – Sauerstoff Abstand in Å
terminal	1,690(4) bis 1,714(4)
zweibindig aber nicht terminal-transständig	1,890(3) bis 1,936(4)
terminal-transständig (zwei- und dreibindig)	2,255(4) bis 2,323(4)

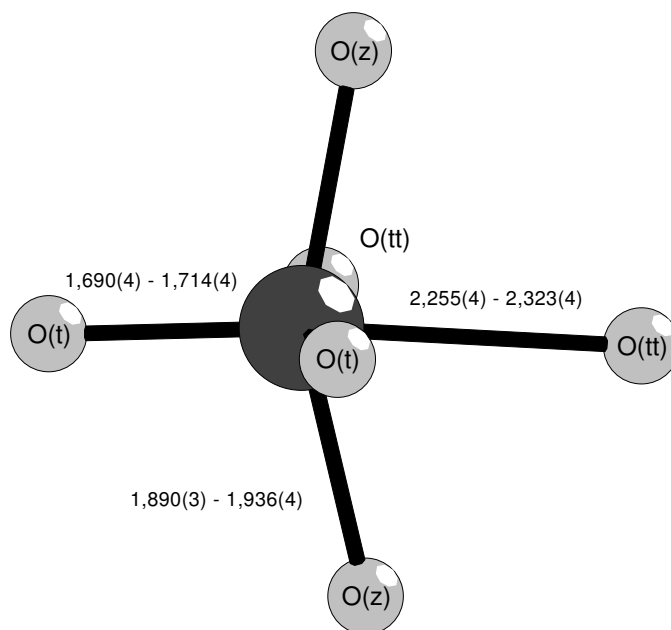


Abb. 15 Die Koordinationsphäre von Molybdän; O(t) = terminale, O(tt) = terminaltransständige, O(z) = zweibindig aber nicht terminaltransständige Sauerstoffatome; Abstände in Å

Die verzerrte Geometrie der Molybdän–Sauerstoff – Oktaeder zeigt sich auch in den Sauerstoff-Molybdän-Sauerstoff – Winkeln von zueinander transständig stehenden Sauerstoffatomen, die mit $147,32(15)^\circ$ bis $168,90(17)^\circ$ erheblich kleiner als die idealen 180° sind.

Die Abstände zwischen den Molybdänatomen liegen bei 3,370(1) Å bis 3,385(1) Å und bei 3,591(1) Å bis 3,633(1) Å, je nachdem ob die Verknüpfung über zwei (Kante) oder ein (Ecke) Sauerstoffatom(e) erfolgt. Die Selen-Sauerstoff – Abstände betragen 1,695(3) Å bis 1,702(4) Å und die Sauerstoff-Selen-Sauerstoff – Winkel 98,10(15)° bis 98,73(17)°. Die Gesamtbindungsordnung für das Selenatom stimmt mit 4,06 mit dem erwarteten Wert von 4 überein.

Ebenso wie ein Selenitanion weist auch dieses Anion eine polare Achse auf, die parallel zur Drehachse durch den Mittelpunkt des Anions verläuft. Im Kristall wird die Polarität allerdings durch die zentrosymmetrische Anordnung zweier Anionen wieder aufgehoben.

Das dem Trisulfatohexamolybdoselenitanion zugrundeliegende hypothetische $[\text{SeMo}_6\text{O}_{21}(\text{OH})_6]^{8-}$ - Anion stellt das anorganische Grundgerüst dieser Verbindungsklasse dar. Über ebenfalls ringförmig angeordnete Polyoxometallate aus sechs alternierend über gemeinsame Kanten und Ecken miteinander verknüpfter Molybdan-Sauerstoff-Oktaeder haben *Pope* und *Kortz* ^[32] und *Cindric, Strukan, Devcic* und *Kamenar* berichtet ^[33]. Bei *Pope* tritt dabei an die Stelle des Selenits eine Phosphonogruppe der Methylendiphosphonsäure und die zweite Phosphonogruppe überkappt ein Paar kantenverknüpfter Oktaeder. Bei *Kamenar* befindet sich im Zentrum des Molybdatringes ein Vanadat(V) und alle drei Paare kantenverknüpfter Oktaeder sind durch Glycin überkappt.

Derivate des Hexamolybdoselenitanions mit Essigsäure, Fumarsäure, Oxydiessigsäure und Thiodiessigsäure wurden bereits durch *Robl* und *Haake* beschrieben ^[34, 35].

3.2 Synthesestrategien zur Darstellung von Carboxylaten des $[\text{SeMo}_6\text{O}_{21}(\text{OH})_6]^{8-}$ - Anions

Die Syntheseveruche zur Darstellung von Carboxylatderivaten des $[\text{SeMo}_6\text{O}_{21}(\text{OH})_6]^{8-}$ - Anions wurden in wäßriger Lösung unter breiter Variation der Versuchsparameter durchgeführt. Es kamen verschiedenartige Carbonsäuren zum Einsatz (Abb. 16). Als Molybdatquelle wurden Lithium-, Natrium-, Kalium-, Ammoniummolybdat bzw. Molybdän(VI)-oxid mit der entsprechenden Base verwendet. Selen wurde als Selendioxid oder als selenige Säure zugegeben. Die Edduktzugabe erfolgte in wechselnder Reihenfolge und bei unterschiedlichen Temperaturen. Der pH-Wert der Reaktionslösungen lag zwischen 1,0 und 8,5 und wurde durch Salzsäure oder Ammoniak eingestellt. Zur Beeinflussung der Löslichkeit der Polyanionen erfolgte teilweise eine Zugabe von größeren oder höher

geladenen Kationen in Form von Rubidium-, Cäsium-, Alkylammonium- und Guanidiums Salzen oder von Magnesium- und Calciumsalzen. Auch die Zugabe von mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln wie Methanol, Ethanol oder Acetonitril hat Einfluß auf die Löslichkeit der Polyanionen.

Die sich bildenden Produkte wurden fraktionsweise abgetrennt und infrarotspektroskopisch untersucht. Bei der überwiegenden Anzahl der Versuche konnte nur die Bildung von Iso- und Heteropolymolybdaten festgestellt werden. Die Umsetzungen mit Phosphonoessigsäure und Phosphonomethyliminodiessigsäure führten zur Bildung von Strandberganionen mit der Phosphonogruppe an der Stelle des Heteroelements. Bei Syntheseversuchen mit Bernsteinsäure, Sulfobernsteinsäure, Butantetracarbonsäure, Glutaminsäure, Acetylen-dicarbonsäure, Alanin und Arginin war eine Bindung der Carbonsäure an den Hexamolybdoselenit-Grundkörper durch die Valenzschwingungen der Carboxylatgruppen klar zu erkennen. In diesen Fällen wurde versucht, durch weitere Umsetzungen röntgenfähige Kristalle zu erhalten. Das gelang für die Bernsteinsäure- und für die Sulfobernsteinsäureverbindung.

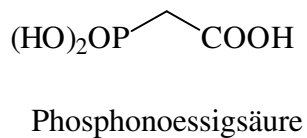
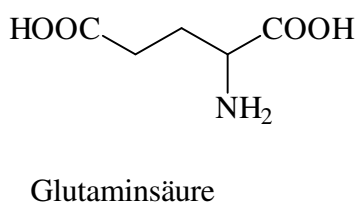
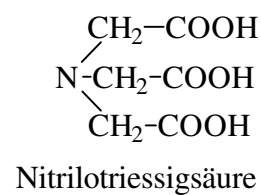
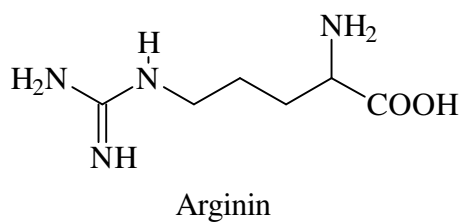
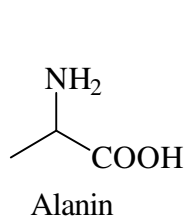
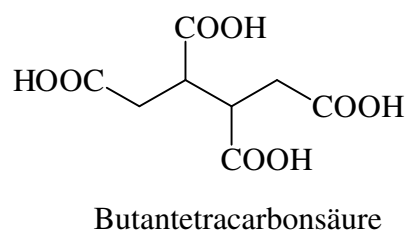
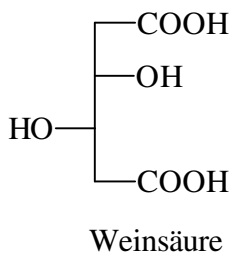
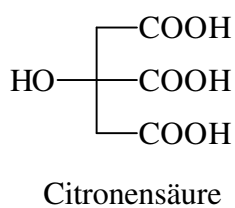
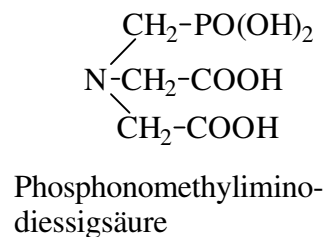
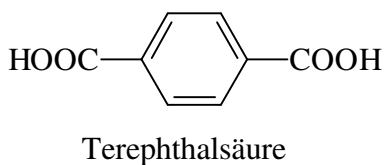
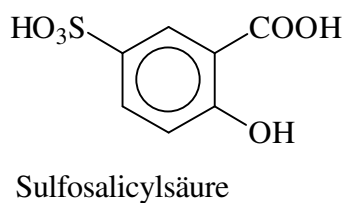
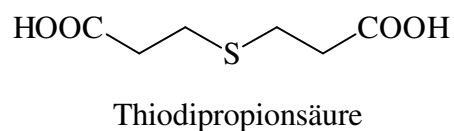
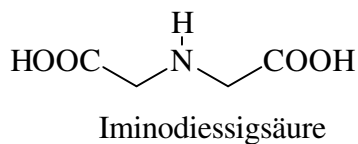
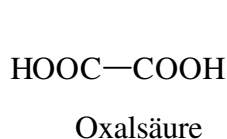
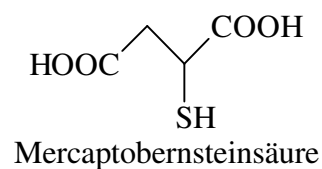
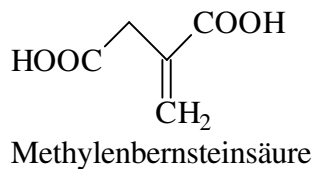
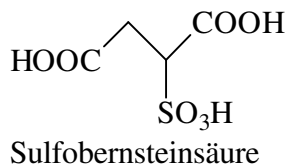
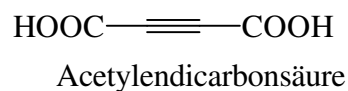
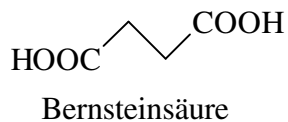
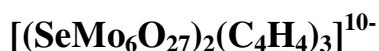


Abb. 16 Formelbilder der eingesetzten Carbonsäuren

3.3 Das Trisuccinato-di(hexamolybdoselenit) – Anion

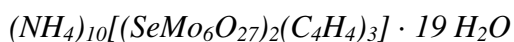


Aus bernsteinsäure-, molybdat-, und selenithaltigen Lösungen mit einem pH-Wert zwischen 3,0 bis 6,0 erhält man Niederschläge des Trisuccinato-di(hexamolybdoselenit) – Anions mit dem jeweils zur Verfügung stehendem Gegenion (Gl. 4).



Der Gehalt der Lösung an Molybdän und Selen sollte dabei dem stöchiometrischen Verhältnis entsprechen, während Bernsteinsäure auch im Überschuß vorliegen kann. Als Gegenion eignen sich einwertige Kationen wie Natrium-, Kalium-, Rubidium-, Ammonium- und Tetraethylammoniumionen, wobei die Löslichkeit mit steigendem Ionenradius abnimmt. Die Niederschläge können problemlos umkristallisiert und umgefällt werden. Die Zugabe von zweiwertigen Kationen wie Magnesium- und Calciumionen führt dagegen zur Bildung von Molybdaten nicht näher bestimmter Zusammensetzung.

Röntgenfähige Kristalle von $(\text{NH}_4)_{10}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_4)_3] \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$ erhält man nach folgendem Ansatz:



$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	2,12 g (1,7 mmol; 12 mmol "Mo")
SeO_2	0,222 g (2 mmol)
Bernsteinsäure	1,42 g (12 mmol)
NH_3 (2 M)	7 ml (14 mmol)

Das Molybdat wurde unter Rühren bei 95 °C in der mit 5 ml Wasser verdünnten Ammoniaklösung gelöst. Man gab nach einer Minute das Selendioxyd und nach einer weiteren Minute die Bernsteinsäure und nochmals 4 ml Wasser dazu. Die klare farblose Lösung mit einem pH-Wert = 5 wurde im ausgeschalteten Wasserbad langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Im Laufe einiger Tage bildeten sich wenige bis mehrere Millimeter große Kristalle von $(\text{NH}_4)_{10}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_4)_3] \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$ (elementaranalytische Daten siehe Tab. 6), die abgetrennt wurden. Aus der Mutterlauge fielen weitere zahlreiche kleinere Kristalle aus. Die Kristalle verwittern an Luft durch Kristallwasserabgabe.

Tab. 6 Elementaranalyse von
 $(\text{NH}_4)_{10}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_4)_3] \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$

	berechnet (%) M=2852,07 g/mol	gefunden (%)
H	3,18	3,40
C	5,05	4,98
N	4,91	5,03
O	40,95	
Se	5,53	
Mo	40,37	40,42

3.3.1 IR-Spektrum

Die Lage der Banden (Abb. 17, Tab. 7) ist charakteristisch für Carboxylatderivate des Hexamolybdoselenit-Anions. Alle Vertreter dieser Verbindungsklasse weisen ein ähnliches Muster auf. Typisch sind die sehr starken Valenzschwingungen der Carboxylatgruppe und die drei Banden um 910 cm^{-1} , 760 cm^{-1} und 670 cm^{-1} (Mo-O- Valenzschwingungen), die häufig auch weiter aufgespalten sind. Die Differenz³ von $\Delta = 158 \text{ cm}^{-1}$ zwischen antisymmetrischer und symmetrischer Valenzschwingung ist typisch für eine verbrückende Carboxylatgruppe^[36]. Die symmetrische Deformationsschwingung der Selenitgruppe liegt bei 428 cm^{-1} .

³ Verbrückende Carboxylatgruppen zeigen Δ -Werte in der Größenordnung von ionischen Komplexen (für Acetat $\Delta=164\text{cm}^{-1}$), Δ -Werte einzähniger Carboxylatgruppen liegen wesentlich darüber (228 cm^{-1} bis 315 cm^{-1}) und zweizähnige (Chelatkomplexe) wesentlich darunter (42 cm^{-1} bis 77 cm^{-1}).

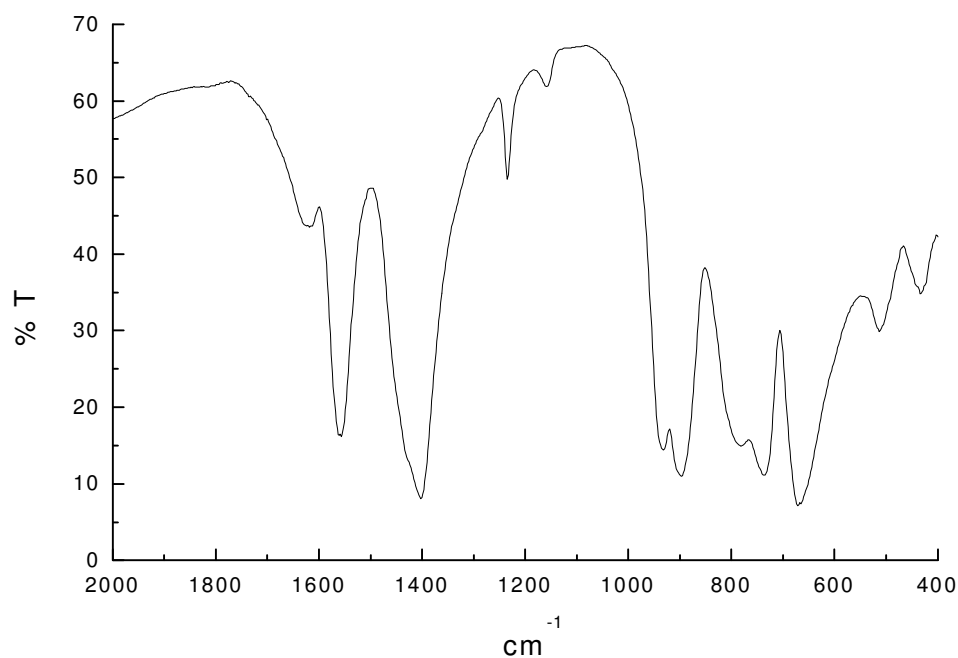


Abb. 17 IR-Spektrum von $(\text{NH}_4)_{10}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_4)_3] \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$ (KBr-Preßling)

Tab. 7 Charakteristische IR-Banden von $(\text{NH}_4)_{10}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_4)_3] \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
1560 s	$\nu_a \text{ COO}$
1402 ss	$\nu_s \text{ COO}$
931 s, 897 s	$\nu \text{ Mo-O}_t$
775 s, 741 s	$\nu \text{ Mo-O}_b$
671 s	$\nu \text{ Mo-O}_b$
515 m	nicht zugeordnet
428 m	$\delta_s \text{ Se-O}$

3.3.2 Thermoanalytische Untersuchungen

Zur thermoanalytischen Untersuchung wurden 7,500 mg der Verbindung mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min bis 500 °C (TG) und 24 mg mit einer Geschwindigkeit von 5 K/min bis 550 °C (DTA) an Luft aufgeheizt. Beide Diagramme sind in Abb. 18 wiedergegeben.

Der im gesamten untersuchten Temperaturbereich mehr oder weniger starke kontinuierliche Masseverlust läßt sich nicht mit Bestimmtheit einzelnen Ereignissen zuordnen.

Die endothermen Ereignisse bis 140 °C mit Maxima bei 66 °C, 116 °C und 130 °C können wahrscheinlich der Kristallwasserabgabe zugeordnet werden. Der einhergehende Masseverlust von 14,3 % bis 140 °C übersteigt allerdings den Masseanteil der 19 Kristallwasser von 12,0 %. Dem scharfen endothermen Ereignis bei 242 °C, vermutlich auf die Decarboxylierung zurückzuführen (Anteil CO_2 an der Formelmasse 9,3 %, Masseverlust von 230 °C bis 300 °C 9,7 %), folgt ein ebenfalls scharfes exothermes Ereignis bei 254 °C. Es schließen sich breite diffuse exotherme Ereignisse mit Maxima bei 382 °C und 467 °C an. Bis 500 °C ist die vollständige Zersetzung zum Molybdäntrioxid noch nicht abgeschlossen (theor. Masseverlust 39,4 %, Masseverlust bis 500 °C 36,7 %):

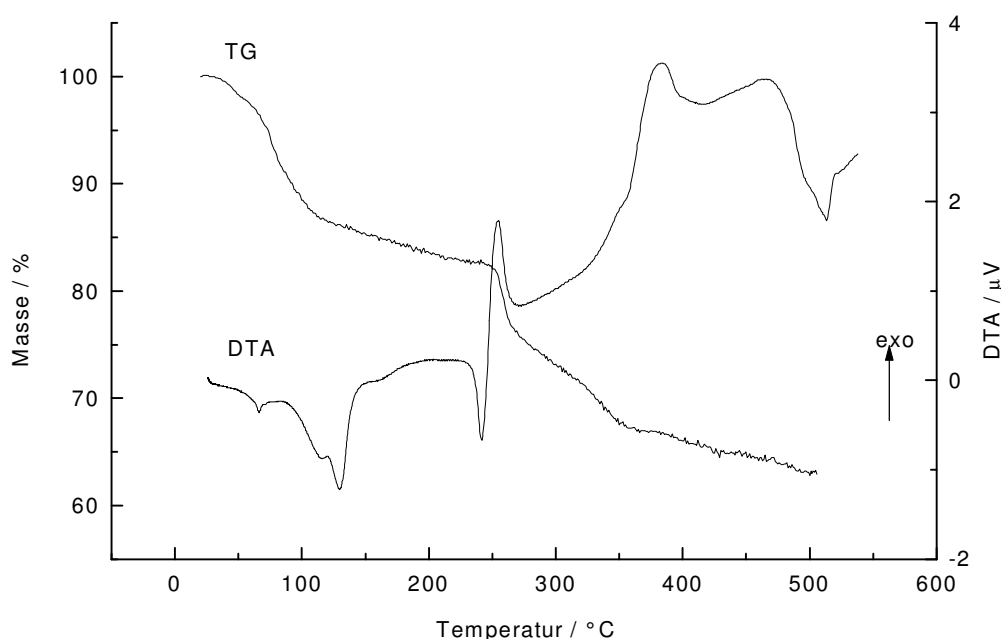


Abb. 18 Aufzeichnung der thermoanalytischen Untersuchung von $(\text{NH}_4)_{10}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_4)_3] \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$

3.3.3 Strukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse wurde mit einem Vierkreisdiffraktometer (Siemens P4, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, graphit-monochromatisiert, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$) an einem Einkristall von 0,10 mm x 0,25 mm x 0,40 mm Größe durchgeführt. Die Auswertung unter Anwendung direkter Methoden erfolgte mit dem Programmpaket SHELXL 93^[37]. Die Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppen wurden geometrisch positioniert. Die Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle

und der Ammoniumionen wurden nicht lokalisiert. Die kristallographischen Daten der Verbindung sind in Tab. 8 aufgeführt (Atomparameter siehe Anhang A.1).

Tab. 8 Kristallographische Daten von $(\text{NH}_4)_{10}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_4)_3] \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$

Formel	$\text{C}_{12}\text{H}_{90}\text{Mo}_{12}\text{N}_{10}\text{O}_{73}\text{Se}_2$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten	$a = 1119,76(11) \text{ pm}$ $\alpha = 86,614(8)^\circ$ $b = 1601,7(2) \text{ pm}$ $\beta = 77,351(7)^\circ$ $c = 2314,3(2) \text{ pm}$ $\gamma = 71,871(7)^\circ$
Temperatur	213 K
Wellenlänge	71,073 pm
Volumen der EZ	$3848,7(6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten in der EZ	2
Formelmasse	2852,07 g/mol
Dichte (berechnet)	2,461 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	2,956 mm ⁻¹
Θ -Bereich	2,00 – 23,01 °
unabhängige Reflexe	10641 (aus 11643 gemessenen)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an $ F ^2$
Goodnes-of-Fit an $ F ^2$	2,615
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0444$ $wR2 = 0,0671$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0594$ $wR2 = 0,0683$
Extrema der letzten Differenzfouriersynthese	+1,014 / -1,061 e/10 ⁻⁶ pm ³

Der anorganische Grundkörper des Trisuccinato-di(hexamolybdoselenit) – Anions (Abb. 19 und Abb. 20) ist identisch mit dem des bereits beschriebenen Trisulfato-hexamolybdoselenitanions, wobei an Stelle der überkappenden Sulfatgruppen jeweils eine Carboxylatgruppe einer Bernsteinsäure tritt. Die zweite Carboxylatgruppe jeder dieser Dicarbonsäuren ist in gleicher Weise mit einem weiteren Hexamolybdoselenitkörper verbunden, so daß ein quasi-dimeres Anion mit einer trommelähnlichen Gestalt entsteht.

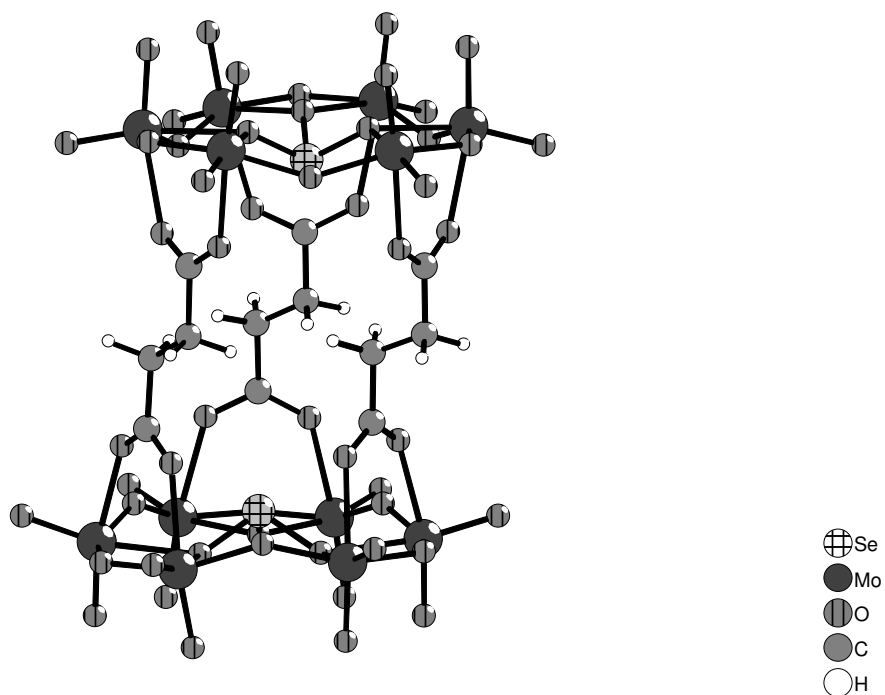


Abb. 19 Das Trisuccinato-di(hexamolybdoselenit) – Anion in Kugel-Stab-Darstellung

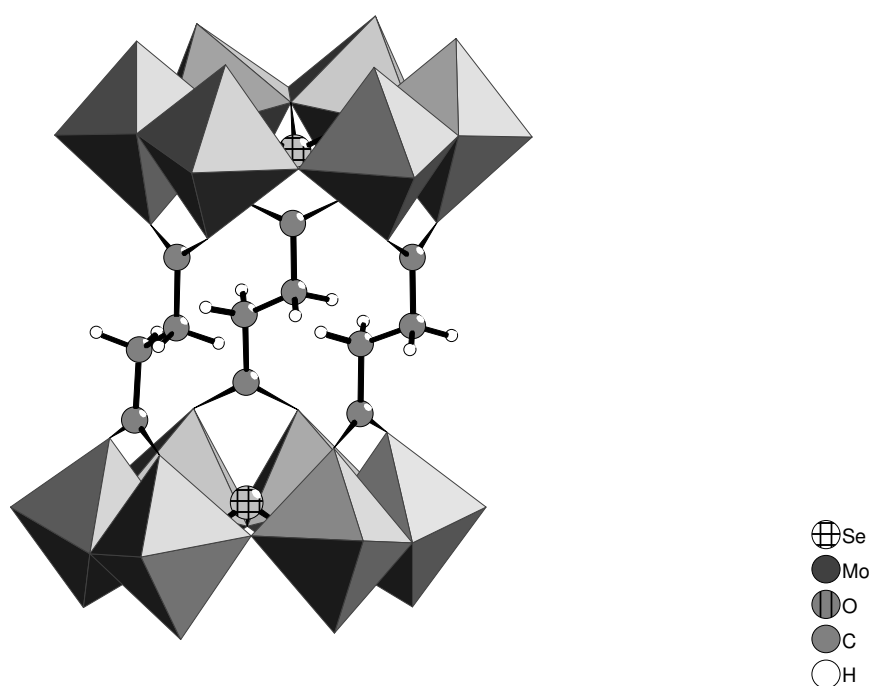


Abb. 20 Das Trisuccinato-di(hexamolybdoselenit) – Anion in gemischter Polyeder- und Kugel-Stab-Darstellung

3.3.3.1 Die Struktur des Hexamolybdoselenit-Grundkörpers

Die Struktur des Hexamolybdoselenit-Grundkörpers zeigt keine bemerkenswerten Unterschiede zu der des $[\text{SeS}_3\text{Mo}_6\text{O}_{33}]^{8-}$ - Anions. Die Molybdän-Sauerstoff-Abstände lassen sich in Abhängigkeit der Art des gebundenen Sauerstoffatoms in drei Gruppen einteilen (Tab. 9). Die Gesamtbindungsordnungen für die Molybdänatome betragen 5,87 bis 6,12.

Die Abstände zwischen den Molybdänatomen liegen zwischen 3,355(8) Å bis 3,377(5) Å und zwischen 3,611(15) Å bis 3,658(5) Å, je nachdem ob die Verknüpfung über zwei (Kante) oder ein (Ecke) Sauerstoffatom(e) erfolgt. Die Selen-Sauerstoff – Abstände (Tab. 10) betragen 1,674(7) Å bis 1,717(6) Å und die Sauerstoff-Selen-Sauerstoff – Winkel $99,0(3)^\circ$ bis $100,9(3)^\circ$. Die Gesamtbindungsordnungen für die Selenatome stimmen mit 4,10 und 4,05 mit dem erwarteten Wert von 4 überein.

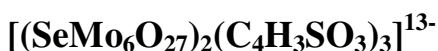
Tab. 9 Molybdän-Sauerstoff-Abstände im Trisuccinato-di(hexamolybdoselenit) – Anion

Art des gebundenen Sauerstoffatoms	Abstand (Å)
terminal	1,693(3) bis 1,741(10)
zweibindig aber nicht terminal-transständig	1,886(6) bis 1,954(5)
terminal-transständig (zwei- und dreibindig)	2,245(10) bis 2,335(6)

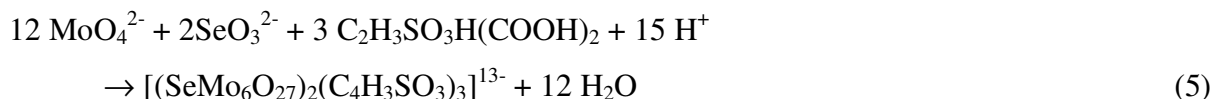
Tab. 10 Selen-Sauerstoff-Abstände im Trisuccinato-di(hexamolybdoselenit) – Anion

	Abstand (Å)	Bindungsordnung
Se1 O1	1,674(7)	1,448
O3	1,695(5)	1,368
O2	1,717(6)	1,289
		$\Sigma = 4,106$
Se2 O28	1,696(6)	1,365
O30	1,698(4)	1,357
O29	1,706(5)	1,328
		$\Sigma = 4,050$

3.4 Das Trisulfosuccinato-di(hexamolybdoselenit) – Anion

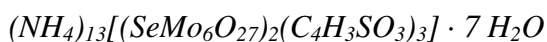


Aus sulfobernsteinsäure-, molybdat- und selenithaltigen Lösungen mit pH-Werten zwischen 1,5 bis 5,0 können - oft zusammen mit anderen Molybdatspezies - Niederschläge des Trisulfosuccinato-di(hexamolybdoselenit) – Anions mit dem jeweils zur Verfügung stehendem Gegenionen erhalten werden (Gl. 5).



Der Gehalt der Lösung an Molybdän und Selen sollte dabei dem stöchiometrischen Verhältnis entsprechen, während Sulfobernsteinsäure auch im Überschuß vorliegen kann. Als Gegenion eignen sich Kalium- und Ammoniumionen, wobei die Kaliumverbindung schwerer löslich ist. Umkristallisieren und Umfällen ist nicht problemlos möglich und führt häufig zur Bildung nicht weiter charakterisierter Iso- bzw. Heteromolybdate.

Röntgenfähige Kristalle von $(\text{NH}_4)_{13}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{SO}_3)_3] \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ erhält man nach folgendem Ansatz:



$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	2,12 g (1,7 mmol; 12 mmol "Mo")
H_2SeO_3	0,256 g (2 mmol)
Sulfobernsteinsäure	1,74 ml einer 70 %igen Lösung (9 mmol)
NH_3 (2M)	15 ml (30 mmol)

Das Ammoniummolybdat wurde unter Rühren im Wasserbad bei 95 °C in 15 ml zweimolarer Ammoniaklösung gelöst. Nach Zugabe der selenigen Säure wurde die mit Wasser auf 7 ml aufgefüllte Sulfobernsteinsäurelösung innerhalb von 45 min zugetropft. Bildet sich dabei an der Eintropfstelle ein farbloser Niederschlag, muß die Zutropfgeschwindigkeit verringert werden. Die klare gelbe Lösung mit einem pH-Wert von 4,5 kühlte außerhalb des Wasserbades auf Raumtemperatur ab. Nach Stehen über Nacht bildeten sich zahlreiche sehr kleine farblose Plättchen von $(\text{NH}_4)_{13}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{SO}_3)_3] \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (elementaranalytische Daten siehe Tab. 11). Die Kristalle verwitern an Luft durch Kristallwasserabgabe.

Tab. 11 Elementaranalyse von
 $(\text{NH}_4)_{13}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{SO}_3)_3] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

	berechnet (%)	gefunden (%)
	M=2927,17 g/mol	
H	2,58	2,69
C	4,92	4,94
N	6,22	6,46
O	38,26	
S	3,29	3,34
Se	5,40	5,30
Mo	39,33	39,46

3.4.1 IR-Spektrum

Das Infrarotspektrum (Abb. 21, Tab. 12) des Trisulfosuccinato-di(hexamolybdoselenit) – Anions ist sehr ähnlich dem des Trisuccinato-di(hexamolybdoselenit) – Anions, zusätzlich der antisymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der Sulfonsäuregruppe bei 1224 cm^{-1} bis 1163 cm^{-1} und 1044 cm^{-1} . Die Differenz $\Delta = 173 \text{ cm}^{-1}$ zwischen antisymmetrischer und symmetrischer Valenzschwingung der Carboxylatgruppe ist wiederum ein typischer Wert für eine verbrückende Carboxylatgruppe.

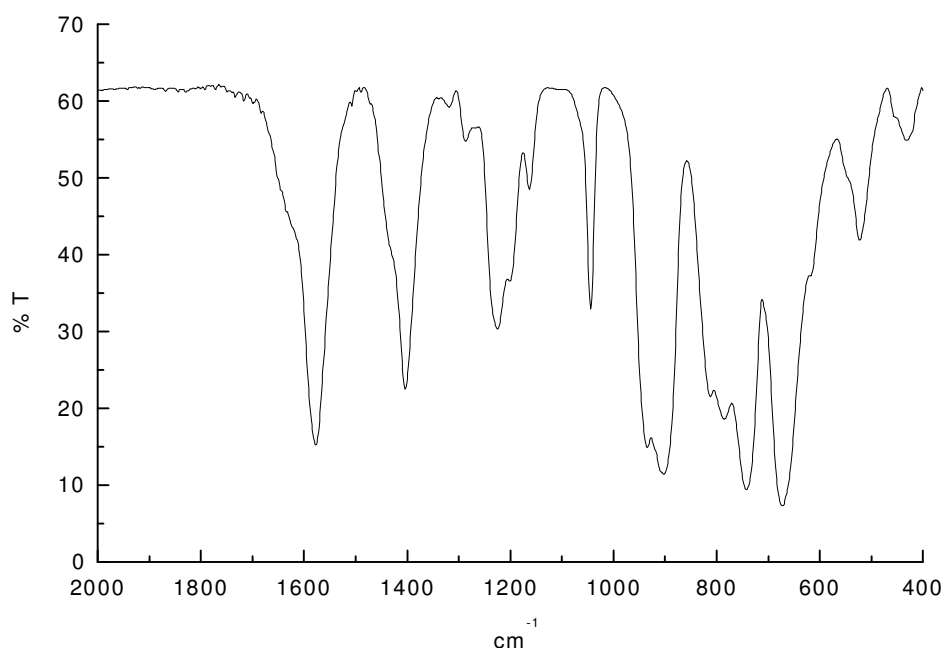


Abb. 21 IR-Spektrum von $(\text{NH}_4)_{13}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{SO}_3)_3] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
 (KBr-Pressling)

Tab. 12 Charakteristische IR-Banden von
 $(\text{NH}_4)_{13}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{SO}_3)_3] \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
1577 ss	$\nu_a \text{ COO}$
1404 ss	$\nu_s \text{ COO}$
1224 s, 1200 sh, 1163 m	$\nu_a \text{ S-O}$
1044 s	$\nu_s \text{ S-O}$
934 s, 902 ss	$\nu \text{ Mo-O}_t$
812 s, 785 s, 742 ss	$\nu \text{ Mo-O}_b$
673 ss	$\nu \text{ Mo-O}_b$
523 m	nicht zugeordnet
431 w	$\delta_s \text{ Se-O}$

3.4.2 Thermoanalytische Untersuchungen

Zur thermoanalytischen Untersuchung (TG und DTA) wurden 79,800 mg der Verbindung mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min bis 800 °C an Luft aufgeheizt. Beide Diagramme sind in Abb. 18 wiedergegeben.

Der im gesamten Temperaturbereich bis 500 °C mehr oder weniger starke kontinuierliche Masseverlust läßt sich nicht mit Bestimmtheit einzelnen Ereignissen zuordnen.

Das erste endotherme Ereigniss mit dem Maximum bei 107 °C kann der Kristallwasserabgabe zugeordnet werden. Der einhergehende Masseverlust von 4,6 % stimmt mit dem Masseanteil der 7 Kristallwasser (4,3 %) überein. Der das endotherme Ereigniss bei 249 °C begleitende Masseverlust von 9,6 % steht in guter Übereinstimmung mit den 9,0 % Masseanteil von Kohlendioxid. An die Carboxylierung schließen sich zwei exotherme Maxima bei 306 °C und 414 °C an. Das scharfe, im Meßbereich bis 800 °C nicht mehr vollständig dargestellte endotherme Maximum bei 795 °C entspricht dem Schmelzpunkt von Molybdäntrioxid.

Bis 700 °C (dem ungefähren Beginn der merklichen Sublimation von Molybdäntrioxid) sind 44 % Masseverlust zu beobachten. Der theoretische Wert der Zersetzung bis zum Molybdäntrioxid beträgt 41,0 %.

Der steile Abfall der TG-Kurve bei 800 °C ist durch Verdampfen von Molybdäntrioxid während der anschließenden Haltezeit bei konstanter Temperatur bedingt.

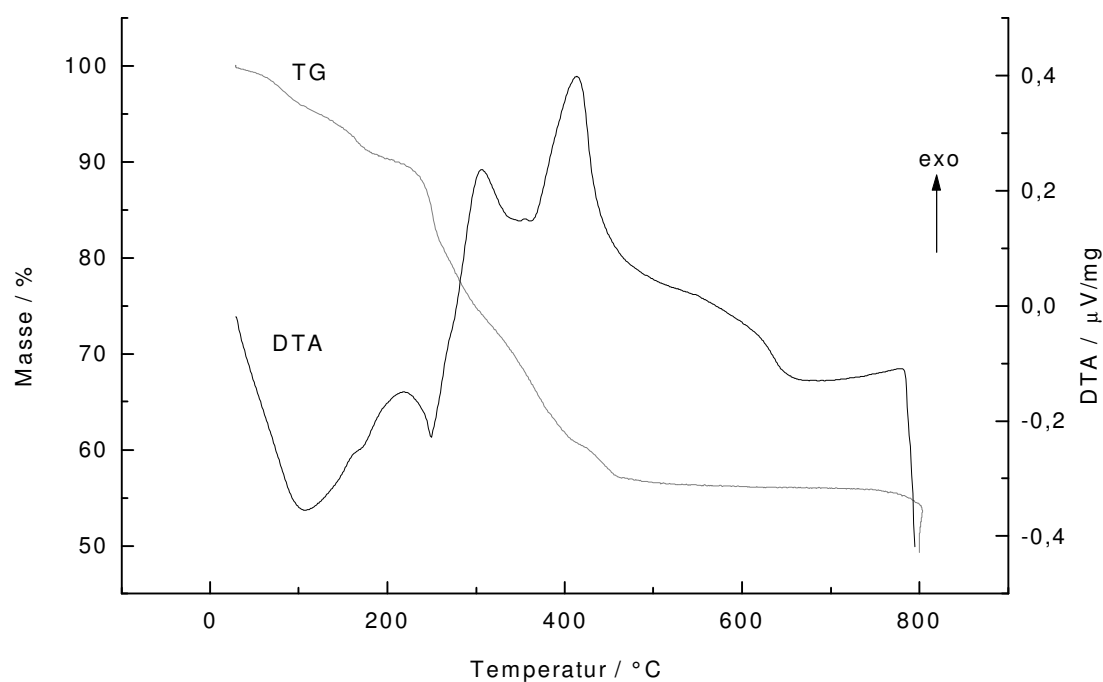


Abb. 22 Aufzeichnung der thermoanalytischen Untersuchung von $(\text{NH}_4)_{13}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{SO}_3)_3] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

3.4.3 Strukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse wurde mit einem Flächendetektor-Einkristalldiffraktometer (Cappa CCD, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, graphit-monochromatisiert, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$) an einem Einkristall von $0,08 \text{ mm} \times 0,06 \text{ mm} \times 0,03 \text{ mm}$ Größe durchgeführt. Die Auswertung erfolgte unter Anwendung direkter Methoden. Die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert. Die Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle und der Ammoniumionen wurden nicht lokalisiert. Die kristallographischen Daten der Verbindung sind in Tab. 8 aufgeführt (Atomparameter siehe Anhang A.2).

Tab. 13 Kristallographische Daten von $(\text{NH}_4)_{13}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{SO}_3)_3] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Formel	$\text{C}_{12}\text{H}_{71}\text{Mo}_{12}\text{N}_{13}\text{O}_{70}\text{S}_3\text{Se}_2$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P } \bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten	$a = 13,1054 (6) \text{ pm}$ $\alpha = 97,789(3)^\circ$ $b = 16,3960 (7) \text{ pm}$ $\beta = 105,844 (3)^\circ$ $c = 21,9517 (9) \text{ pm}$ $\gamma = 111,011 (3)^\circ$
Temperatur	183 K
Wellenlänge	71,073 pm
Volumen der EZ	$4090,4 (3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten in der EZ	2
Formelmasse	2927,23 g/mol
Dichte (berechnet)	$2,377 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$2,862 \text{ mm}^{-1}$
Θ -Bereich	$1,87^\circ$ bis $27,44^\circ$
unabhängige Reflexe	17327 (aus 25280 gemessenen)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an $ F^2 $
Goodnes-of-Fit an $ F^2 $	1,089
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0875$ $wR2 = 0,1992$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0,1538$ $wR2 = 0,2434$
Extrema der letzten Differenzfouriersynthese	$+2,070 / -1,185 \text{ e}/10^{-6}\text{pm}^3$

Die Struktur des Trisulfosuccinato-di(hexamolybdoselenit) – Anions unterscheidet sich von der des zuvor beschriebenen Anions durch den Ersatz der Bernsteinsäure durch Sulfobernsteinsäure. Von den beiden möglichen Anordnungen – entweder sind alle drei Sulfobernsteinsäurereste mit der Carboxylatgruppe, die dem die Sulfogruppe tragendem Kohlenstoffatom benachbart ist, an den selben Hexamolybdoselenitkörper gebunden oder eine der drei Sulfobernsteinsäurereste nimmt eine entgegengesetzte Orientierung ein – ist die letztere realisiert.

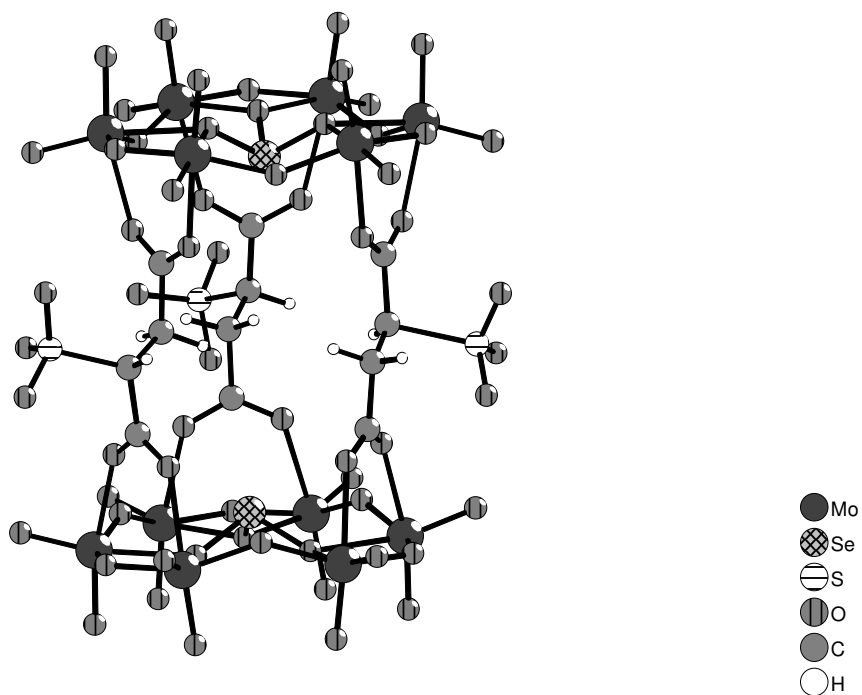


Abb. 23 Das Trisulfosuccinato-di(hexamolybdoselenit) – Anion in Kugel-Stab-Darstellung

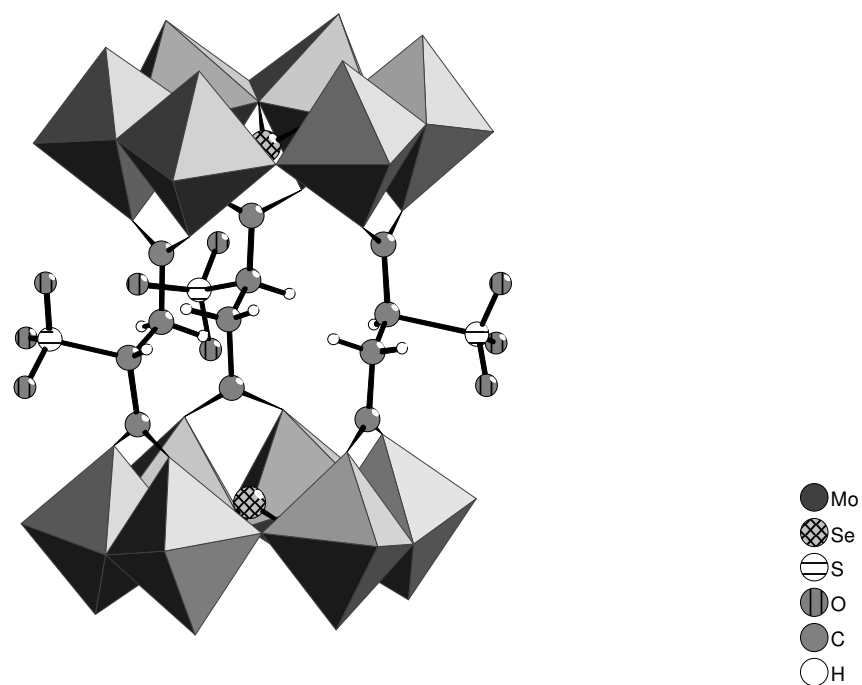


Abb. 24 Das Trisulfosuccinato-di(hexamolybdoselenit) – Anion in gemischter Polyeder- und Kugel-Stab-Darstellung

3.4.3.1 Die Struktur des Hexamolybdoselenit-Grundkörpers

Die Struktur des Hexamolybdoselenit-Grundkörpers zeigt keine bemerkenswerten Unterschiede zu der des $[\text{SeS}_3\text{Mo}_6\text{O}_{33}]^{8-}$ - Anions. Die Molybdän-Sauerstoff-Abstände lassen sich in Abhängigkeit der Art des gebundenen Sauerstoffatoms in drei Gruppen einteilen (Tab. 9). Die Gesamtbindungsordnungen für die Molybdänatome betragen 5,72 bis 6,10.

Die Abstände zwischen den Molybdänatomen liegen zwischen 3,355(8) Å bis 3,376(6) Å und zwischen 3,614(4) Å bis 3,654(4) Å, je nachdem ob die Verknüpfung über zwei (Kante) oder ein (Ecke) Sauerstoffatom(e) erfolgt. Die Selen-Sauerstoff – Abstände (Tab. 10) betragen 1,685(9) Å bis 1,721(9) Å und die Sauerstoff-Selen-Sauerstoff – Winkel $99,3(5)^\circ$ bis $100,6(5)^\circ$. Die Gesamtbindungsordnungen für die Selenatome stimmen mit 4,07 und 4,06 mit dem erwarteten Wert von 4 überein.

Tab. 14 Molybdän-Sauerstoff-Abstände im Trisulfosuccinato-di(hexamolybdoselenit) – Anion

Art des gebundenen Sauerstoffatoms	Abstand (Å)
terminal	1,686(11) bis 1,728(10)
zweibindig aber nicht terminal-transständig	1,865(11) bis 1,938(10)
terminal-transständig (zwei- und dreibindig)	2,231(11) bis 2,381(10)

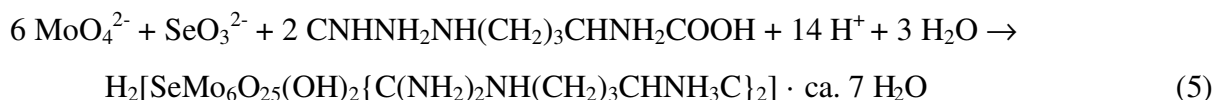
Tab. 15 Selen-Sauerstoff-Abstände im Trisulfosuccinato-di(hexamolybdoselenit) – Anion

	Abstand (Å)	Bindungsordnung
Se1 O1	1,686(9)	1,448
O2	1,702(9)	1,368
O3	1,707(10)	1,289
		$\Sigma = 4,069$
Se2 O36	1,685(9)	1,406
O34	1,693(9)	1,376
O35	1,721(9)	1,275
		$\Sigma = 4,057$

3.5 Das Kondensationsprodukt mit Arginin

Aus arginin-, molybdat- und selenithaltigen Lösungen mit einem pH-Wert zwischen 1,0 bis 4,5 erhält man pulverförmige Niederschläge eines Kondensationsproduktes des Hexamolybdoselenitanions mit Arginin.

Fast quantitative Ausbeuten ergaben sich nach Gl. 5 aus folgendem Ansatz:



Li_2MoO_4 10 ml einer 1,2 M Lösung (12 mmol)

H_2SeO_3 1 ml einer 2 M Lösung (2 mmol)

Arginin 1,05 g (6 mmol)

Zu der vereinigten Lösung von Lithiummolybdat und seleniger Säure wurde bei Raumtemperatur das Arginin gegeben. Die erhaltene klare farblose Lösung hatte einen pH-Wert von 10. Nach Auffüllen mit Wasser auf 50 ml wurde die Lösung schnell in intensiv gerührte Salzsäure (50 ml, 1 M) gegossen. Der sofort ausgefallene weiße Niederschlag wurde abgefrittet (G4), einmal mit Wasser und einmal mit Ethanol gewaschen und an Luft getrocknet (5,65 g; 94 %). Die Mutterlauge hatte einen pH-Wert von 1,0.

Das Produkt (elementaranalytische Daten siehe Tab. 16) löst sich nicht in Wasser, Toluol, Dimethylformamid, Chloroform, Tetrahydrofuran und Acetonitril. Lösungen in Dimethylsulfoxid lassen sich mit Wasser wieder ausfällen. In der Bunsenbrennerflamme lässt sich mit einem Handspektroskop kein Lithium nachweisen. Die Verbindung ist röntgenamorph.

Wird das Produkt in der Mutterlauge belassen und einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wandelt es sich in ein nicht weiter identifiziertes gelb gefärbtes Polymolybdat um.

Tab. 16 Elementaranalyse von
 $\text{H}_2[\text{SeMo}_6\text{O}_{25}(\text{OH})_2\{\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CHNH}_3\text{C}\}_2] \cdot \text{ca. } 7 \text{ H}_2\text{O}$

	berechnet (%) M=1503,15 g/mol	gefunden (%)
H	3,22	3,08
C	9,59	9,92
N	7,45	7,47
O	36,19	
Se	5,25	5,13
Mo	38,30	38,49

3.5.1 IR-Spektrum

Das Infrarotspektrum zeigt die für ein Hexamolybdoselenit charakteristischen Banden der Molybdän-Sauerstoff – Valenzschwingungen bei 936 cm^{-1} bis 670 cm^{-1} und der Selen-Sauerstoff-Deformationsschwingungen bei 438 cm^{-1} (Abb. 25, Tab. 17). Die Lage der antisymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppe liegt unter der starken antisymmetrischen Deformationsschwingung der protonierten Aminogruppe.



Abb. 25 IR-Spektrum von $\text{H}_2[\text{SeMo}_6\text{O}_{25}(\text{OH})_2\{\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CHNH}_3\text{C}\}_2] \cdot \text{ca. } 7 \text{ H}_2\text{O}$
 KBr-Preßling

Tab. 17 Charakteristische IR-Banden von
 $\text{H}_2[\text{SeMo}_6\text{O}_{25}(\text{OH})_2\{\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CHNH}_3\text{C}\}_2] \cdot \text{ca. } 7 \text{ H}_2\text{O}$

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
1663 s	Guanidino-Gruppe
1612 s	$\delta_a\text{-NH}_3^+$ und $\nu_s \text{COO}$
1491 m	$\delta_s\text{-NH}_3^+$
1427 m	$\nu_s \text{COO}$
936 s, 895 ss	$\nu \text{Mo-O}_t$
764 ss	$\nu \text{Mo-O}_b$
670 s	$\nu \text{Mo-O}_b$
516 m	nicht zugeordnet
438 w	$\delta_s \text{Se-O}$

3.5.2 Thermoanalytische Untersuchungen

Zur thermoanalytischen Untersuchung (TG und DTA) wurden 47,950 mg der Verbindung mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min bis 800 °C an Luft aufgeheizt. Die Ergebnisse sind in Abb. 26 wiedergegeben.

Der im Temperaturbereich bis ca. 470 °C mehr oder weniger starke kontinuierliche Masseverlust läßt sich nicht mit Bestimmtheit einzelnen Ereignissen zuordnen. Bis zu dieser Temperatur sind 40,5 % Masseverlust zu beobachten. Der theoretische Wert der Zersetzung bis zum Molybdäntrioxid beträgt 42,5 %.

Der stärkere Masseverlust von 190 °C bis 240 °C (7,1 %) beinhaltet den Anteil CO_2 (5,9 %) an der Formelmasse. Bis 190 °C wurden 9,3 % Masse abgegeben, der Wasseranteil der Formel beträgt 8,4 %.

Die DTA-Aufzeichnung zeigt einige sehr diffuse Ereignisse mit Maxima bei 93 °C, 288 °C und 436 °C und ein Minimum bei 124 °C. Das Minimum bei 789 °C entspricht dem Schmelzpunkt von Molybdäntrioxid (795 °C).

Der steile Abfall der TG-Kurve bei 800 °C ist durch Verdampfen von Molybdäntrioxid während der anschließenden Haltezeit bei konstanter Temperatur bedingt.

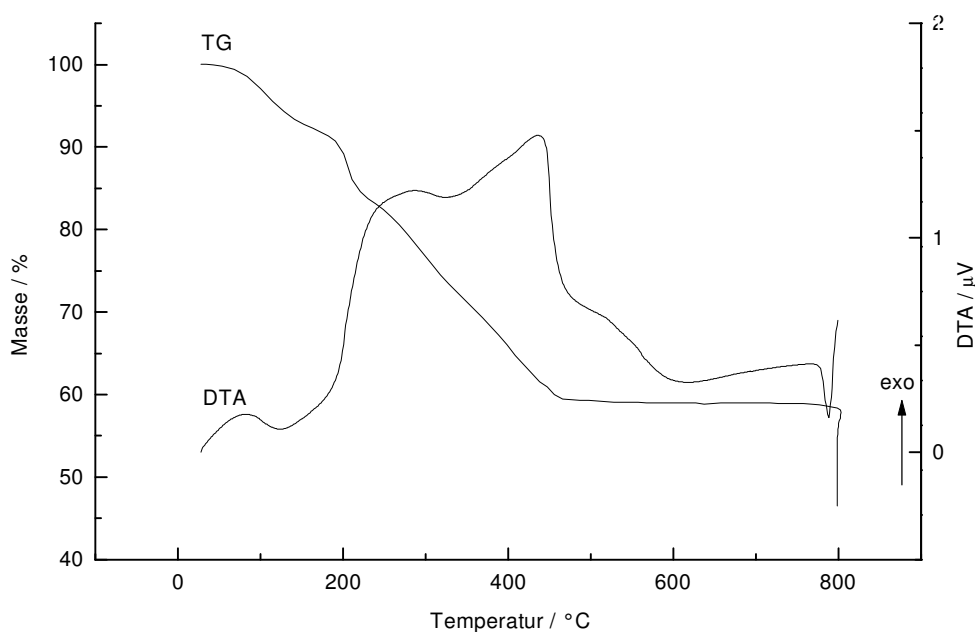


Abb. 26 Aufzeichnung der thermoanalytischen Untersuchung von $\text{H}_2[\text{SeMo}_6\text{O}_{25}(\text{OH})_2\{\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CHNH}_3\text{C}\}_2] \cdot \text{ca. } 7 \text{ H}_2\text{O}$

3.6 Weitere Carboxylatderivate des Hexamolybdoselenitanions

Bei Umsetzungen von Alanin, Glutaminsäure, Butantetracarbonsäure und Acetylen-dicarbonsäure mit seleniger Säure und Molybdaten in saurer Lösung konnte die Bildung von Kondensationsprodukten des Hexamolybdoselenitanions mit den genannten Carbonsäuren infrarotspektroskopisch nachgewiesen werden. Charakteristische Infrarotbanden sind in Tab. 18 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die bereits beschriebenen Kondensationsprodukte mit Bernsteinsäure, Sulfobernsteinsäure und Arginin aufgeführt.

Tab. 18 Charakteristische Infrarotbanden für Carboxylatderivate des Hexamolybdoselenitanions (cm^{-1})

	A	B	C	D	E	F	G
$\nu_a \text{COO}^-$	1560 s	1577 ss	^I	1560 s	1574 s	1561 ss	1559 s
$\nu_s \text{COO}^-$	1402 ss	1404 ss	1427 m	1438 s	1402 ss	1415 s	1435 sh 1406 ss
$\Delta(\nu_a - \nu_s)$	158	173		122	172	146	153
$\nu \text{Mo-O}_t$	931 s 897 s	934 s 902 ss	936 s 895 ss	936 s 886 ss	928 s 894 ss	928 m 898 s	935 s 894 s
$\nu \text{Mo-O}_b$		812 s				798 m	
	775 s 741 s	785 s 742 ss	764 ss	763 ss	768s 737 s		788 s 735 s
$\nu \text{Mo-O}_b$	671 s	673 ss	670 s	670 ss	672 s 664 s	663 s	670 ss
nicht zugeordnet	515 m	523 m	516 m	517 m	544 w 524 w	^{II}	511 m
$\delta_s \text{Se-O}$	428 m	431 w	438 w	442 m	430 m	^{II}	433 m

^I Die $\nu_a \text{COO}^-$ fällt mit δNH_3^+ zusammen.^{II} Die Messung erfolgte nur bis 600 cm^{-1} .A $(\text{NH}_4)_{10}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_4)_3] \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ B $(\text{NH}_4)_{13}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{SO}_3)_3] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ C $\text{H}_2[\text{SeMo}_6\text{O}_{25}(\text{OH})_2\{\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CHNH}_3\text{C}\}_2] \cdot \text{ca. } 7 \text{H}_2\text{O}$

Das Kondensationsprodukt mit

D Alanin

E Glutaminsäure

F Butantetracarbonsäure

G Acetylendicarbonsäure

4 Umsetzungen mit Defektvarianten des *Keggin*-Anions

4.1 Stand der Forschung

Vom *Keggin*-Anion existieren Defekt- oder Lacunar-Varianten der allgemeinen Formel $[X^{4+,5+}M_9O_{34}]^{10-,9-}$. Diese entstehen formal durch Abgabe von drei Metall-Sauerstoff-Oktaedern des *Keggin*-Anions. Beim A-Typ (Abb. 27) sind alle vier am Heteroatom koordinierten Sauerstoffatome mit den Polyatomen verbunden, während beim B-Typ (Abb. 28) das tetraedrisch koordinierte Heteroatom nur drei seiner vier Sauerstoffatome mit den Polyatomen teilt. Den A-Typ erhält man – wie bereits für das *Dawson*-Anion beschrieben – durch Entfernen jeweils eines Oktaeders aus drei der vier M_3O_{13} -Einheiten des *Keggin*-Anions und den B-Typ durch Entfernen einer kompletten M_3O_{13} -Einheit.

β -A- $Na_8HPW_9O_{34}$ und α -A- $Na_3H_6PMo_9O_{34}$ können nach *Massart et al.* ^[38] dargestellt werden.

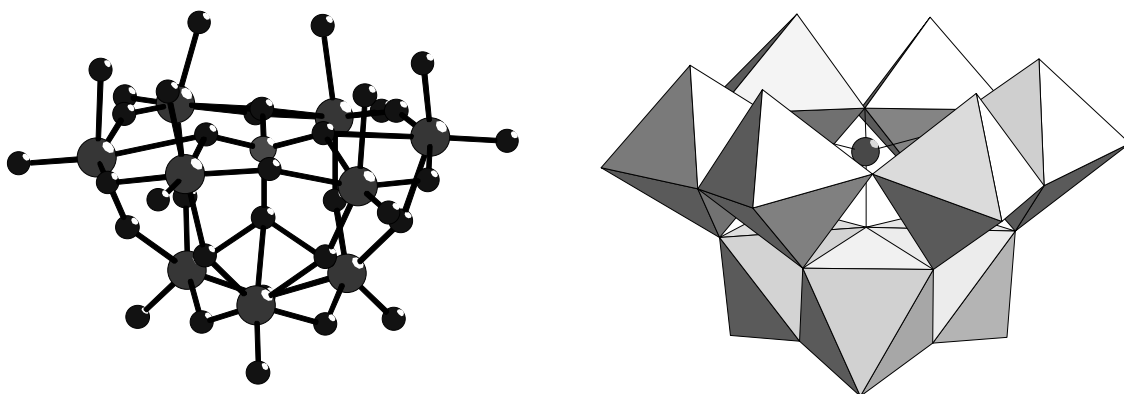


Abb. 27 A-Typ von $[X^{4+,5+}M_9O_{34}]^{10-,9-}$

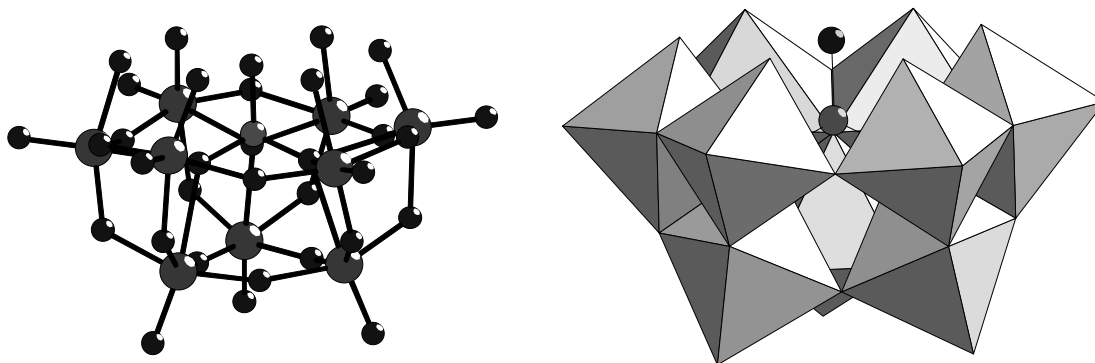


Abb. 28 B-Typ von $[X^{4+,5+}M_9O_{34}]^{10-,9-}$

Defekt-*Keggin*-Anionen zeichnen sich durch eine erhöhte Reaktivität aus. So lassen sich Organozinn-^[39, 40], Organosilicium-^[41] und Organophosphorylderivate^[42] von $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ darstellen. Über Carboxylatderivate wird bis auf eine Ausnahme^[43] in der Literatur nicht berichtet.

4.2 Synthesestrategien zur Darstellung von Carboxylaten des $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ - Anions

Das Ziel dieser Untersuchungen war, durch Umsetzungen von Carbonsäuren mit $\beta\text{-A-Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}$ die Bildung einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Wolfram – Brücke zu erreichen^[44]. Dabei sind drei Verknüpfungsmuster möglich (Abb. 29).

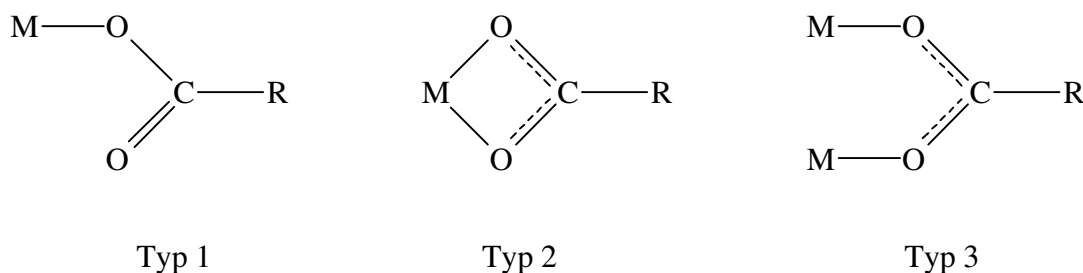


Abb. 29 Mögliche Verknüpfungsmuster

Typ 1 entspricht einem einzähnigen Komplex, Typ 2 einem Chelatkomplex und Typ 3 einem verbrückenden Komplex. Bei den oben erwähnten Zinn-, Silizium- und Phosphororganischen Derivaten erfolgt eine dem Typ 3 entsprechende Verknüpfung (Abb. 30 links). Es sind aufgrund der höheren Koordinationszahlen als beim Kohlenstoff auch Verbrückungen über drei Sauerstoffatome mit dem Polyoxometallatgrundkörper möglich (Abb. 30 rechts).

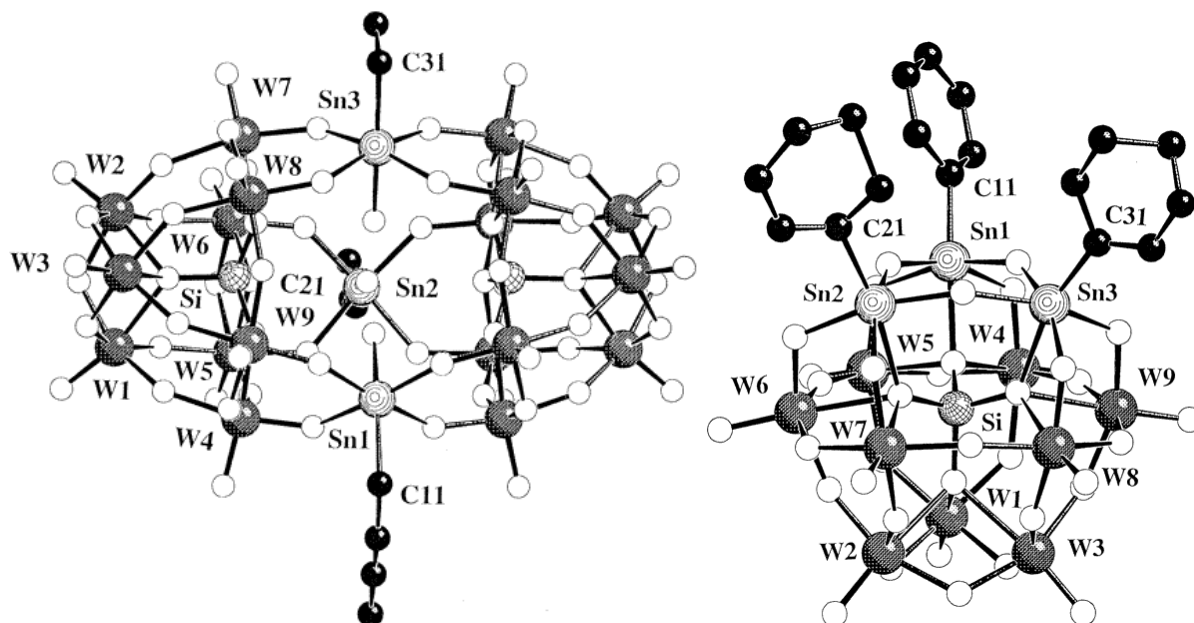


Abb. 30 links) Das $[(n\text{-BuSnOH})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ - Anion ^[40]
 rechts) Das $[(\text{PhSn})_3(\text{SiW}_9\text{O}_{37})]^{7-}$ - Anion ^[40]

Aufgrund der im Vergleich zur analogen Molybdänverbindung höheren thermischen, hydrolytischen und Redox-Stabilität von $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$, sollte dieses ein geeigneterer Reaktionspartner sein.

Zur Darstellung der Organozinnderivate des $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ - Anions haben *Pope* et al. in wäßrigen Lösungen gearbeitet, die Darstellung der Organosilicium- und Organophosphorylderivate wurde in Acetonitril durchgeführt.

4.3 Umsetzungen in wäßriger Lösung

Das Ziel dieser Umsetzungen war festzustellen, ob im wäßrigen Milieu eine Umsetzung von Carbon- oder Phosphonsäuren mit $\beta\text{-A-Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}$ möglich ist. Eine Synthese ausgehend vom System Natriumwolframt – Phosphorsäure und Zugabe einer Carbonsäure erschien von vornherein wenig aussichtsreich. Bei der Herstellung von $\beta\text{-A-Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}$ wird Essigsäure im Überschuß angeboten, um den gewünschten pH-Wert einzustellen. In diesem System Natriumwolframt – Phosphorsäure – Essigsäure entsteht ausschließlich $\beta\text{-A-Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}$ und keine Verbindung von Essigsäure mit einem Wolframatgrundkörper.

Die Syntheseveruche erfolgten mit verschiedenen Carbon- oder Phosphonsäuren unter breiter Variation der Reaktionsparameter: Verhältnis von Säure zu $\beta\text{-A-Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}$, pH-Wert, Konzentration, Temperatur und Fällungsmittel (Tab. 19).

Tab. 19 Übersicht wichtiger Reaktionsparameter

verwendete Säuren	Bernsteinsäure, Malonsäure, Oxalsäure, 3-Phosphonopropionsäure, Methylendiphosphonsäure
Verhältnis β -A- $\text{Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}$ zu Säure	1:1 bis 1:7,5
pH-Wert	2 bis 8,5
Temperatur	Raumtemperatur und 80°C
Fällungsmittel	KCl und Guanidinhydrochlorid

Die Auswertung der Versuche erfolgte durch Infrarotspektroskopie. Eine Bindung von Carbon- oder Phosphonsäure an den $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ - Grundkörper müßte durch die Valenzschwingungen der Carboxylat- bzw. Phosphonatgruppe klar zu erkennen sein. Bei keiner dieser Umsetzungen waren diese Valenzschwingungen nachzuweisen. Es ist demzufolge nicht gelungen, unter diesen Reaktionsbedingungen die gewünschten Verbindungen zu erhalten. Aus den Infrarotspektren ist zu schließen, daß entweder das β -A- $\text{Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}$ unverändert vorlag oder sich andere Heteropolyoxowolframatanionen gebildet haben. Auf weitergehende Untersuchungen wurde verzichtet.

4.4 Umsetzungen in organischen Lösungsmitteln

Mayer und Thouvenot erhielten durch Umsetzung von β -A- $\text{Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}$ mit Phosphonsäuren $\text{RPO}(\text{OH})_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Bu}^n, \text{Bu}^t, \text{allyl und Ph}$) in Acetonitril Phosphonatderivate der allgemeinen Formel α -A- $[\text{PW}_9\text{O}_{34}(\text{RPO})_2]^{5-}$ (Abb. 31 links) ^[42]. Ebenso erhielten Hill et al. ^[45] von einfach ungesättigten Kegginanionen Phosphonatderivate des Typs $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O}))_2\text{X}^{4+,5+}\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^{4-,3-}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{P}$) (Abb. 31 rechts).

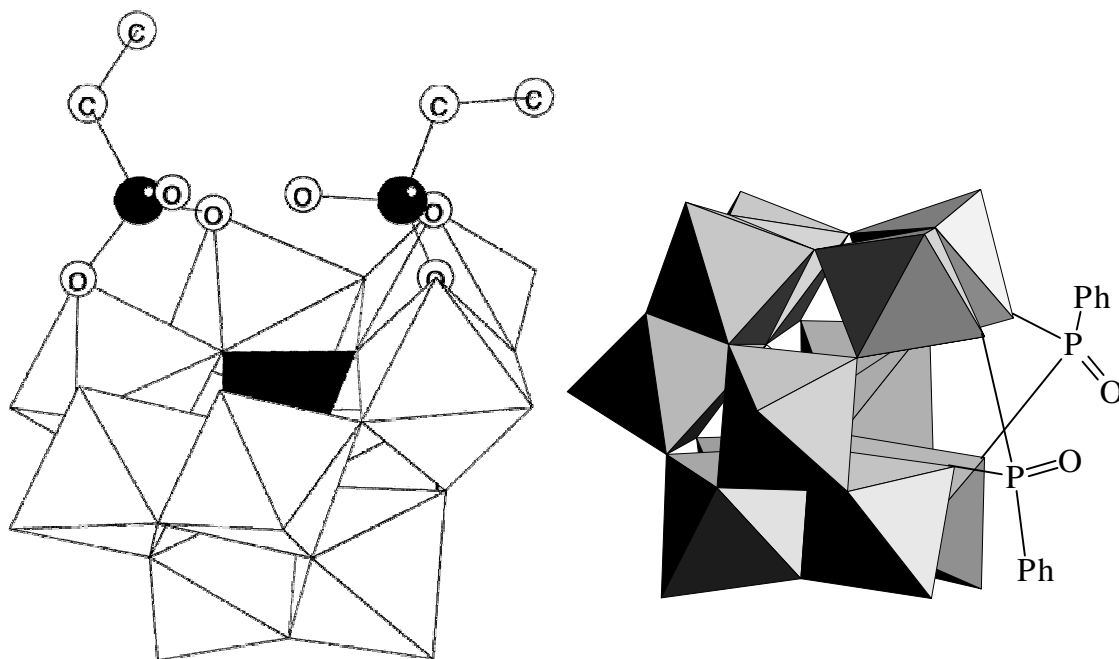


Abb. 31 links) Das α -A-[PW₉O₃₄(EtPO)₂]⁵⁻ - Anion ^[42]
 rechts) Das [(C₆H₅P(O))₂X^{4+,5+}W₁₁O₃₉]^{4-,3-} (X = Si, P) – Anion ^[45]

In Anlehnung an diese Arbeiten sollte untersucht werden, ob eine Reaktion von β -A-Na₈HPW₉O₃₄ mit Carbonsäuren in Acetonitril als Lösungsmittel möglich ist. Bei einer Reihe von Versuchen wurde Tetrabutylammoniumbromid eingesetzt, das die Löslichkeit des Polyoxoanions im organischen Lösungsmittel erhöht. Die Bildung von in Acetonitril schwerlöslichen Alkalimetallhalogeniden sollte im Vergleich zu den Umsetzungen in wäßriger Lösung die Reaktionsfähigkeit erhöhen. Auch die Verwendung von Carbonsäurechloriden lässt aufgrund der im Vergleich zur entsprechenden Carbonsäure höheren positiven Partialladung des Kohlenstoffs eine bessere Reaktivität erwarten.

Bei diesen Versuchen wurde ebenfalls eine Vielzahl von Reaktionsparametern variiert, z.B. Verhältnis von Säure zu β -A-Na₈HPW₉O₃₄, Konzentration, Temperatur, Kristallwassergehalt von β -A-Na₈HPW₉O₃₄ und Reaktionsdauer (Tab. 20).

Tab. 20 Übersicht wichtiger Reaktionsparameter

verwendete Säuren bzw. Säurechloride	Malonsäure, Acetylchlorid, Propionylchlorid, Butyrylchlorid, Succinylchlorid, Benzoylchlorid, Phenylphosphonsäure
Verhältnis β -A- $\text{Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}$ zu Säure	1:1 bis 1:27
Temperatur	Raumtemperatur bis 82°C
Reaktionsdauer	12 Stunden bis 7 Tage
Kristallwasser von β -A- $\text{Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}$	5 und 24

Die Umsetzung mit Phenylphosphonsäure diente zum Überprüfen der Versuchsvorschrift. Das Infrarotspektrum des erhaltenen Produktes ist identisch mit dem von *Thouvenot*^[42].

Die Analyse der Reaktionsprodukte wurde infrarotspektroskopisch durchgeführt. Bei den meisten Versuchen fand überhaupt keine Reaktion statt. In einigen Fällen bildeten sich Kegginanionen $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. Nur bei einigen Umsetzungen mit Succinylchlorid ergaben sich aus den Infrarot- und NMR-Spektren Hinweise auf die Bildung eines Carboxylatderivates des $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ - Anions. Versuche zur Isolierung dieses Produktes aus dem Reaktionsgemisch führten leider nicht zum Erfolg^[46].

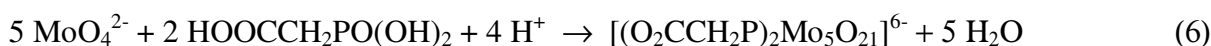
Der Einsatz von Dimethylformamid als Lösungsmittel^[47] führte ebenso wie der Einsatz von α -A- $\text{Na}_3\text{H}_6\text{PMo}_9\text{O}_{34} \cdot 13 \text{ H}_2\text{O}$ als Ausgangsstoff überwiegend zur Bildung von Kegginanionen.

5 Die *Strandberg*-Anionen $[(RP)_2Mo_5O_{21}]^{4-}$

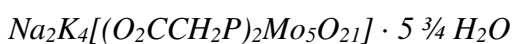
Strandberg löste die Struktur des nach ihm benannten Anions 1973 an $Na_6[P_2Mo_5O_{23}] \cdot 13 H_2O$ ^[48]. Eine Reihe von Organophosphonaten des *Strandberg*-Typs $[(RP)_2Mo_5O_{21}]^{4-}$ sind bis heute dargestellt und mit $R = Me, Ph, n\text{-Amyl}, c\text{-}\{X(CH_2CH_2)_2\text{-NHCH}_2\}^+$ ($X = O, CH_2$) kristallographisch bestimmt worden ^[49,50,51,52,53,54]. Die Grundstrukturen von $[(RP)_2Mo_5O_{21}]^{4-}$ und $[P_2Mo_5O_{23}]^{6-}$ zeigen untereinander nur sehr geringe Abweichungen ^[55].

5.1 $Na_2K_4[(O_2CCH_2P)_2Mo_5O_{21}] \cdot 5 \frac{3}{4} H_2O$

Das Pentamolybdodiphosphonoacetat-Anion bildet sich bei einem pH-Wert von 3,0 bis 4,5 in Lösungen die Molybdationen und Phosphonoessigsäure enthalten (Gl. 6). Die Anwesenheit von Selenitionen hat keine Auswirkungen auf die Produktbildung.



Röntgenfähige Kristalle von $Na_2K_4[(O_2CCH_2P)_2Mo_5O_{21}] \cdot 5 \frac{3}{4} H_2O$ erhält man nach folgendem Ansatz:



$Na_2MoO_4 \cdot 2 H_2O$	3,63 g (15 mmol)
Phosphonoessigsäure	0,35 g (2,5 mmol)
Eisessig	5 ml
gesättigte KCl-Lösung	5 ml

Zu dem in 10 ml Wasser gelösten Natriummolybdat wurde unter Rühren bei Raumtemperatur die in 5 ml Wasser gelöste Phosphonoessigsäure gegeben. Nach Zutropfen von 5 ml Eisessig erhielt man eine klare schwach gelblich gefärbte Lösung mit einem pH-Wert von 4,0 bis 4,5. Diese wurde mit 5 ml gesättigter Kaliumchlorid-Lösung versetzt. Innerhalb von 10 Tagen bildeten sich als zweite Fraktion farblose Kristalle von $Na_2K_4[(O_2CCH_2P)_2Mo_5O_{21}] \cdot 5 \frac{3}{4} H_2O$ (elementaranalytische Daten in Tab. 21).

Tab. 21 Elementaranalyse von
 $Na_2K_4[(O_2CCH_2P)_2Mo_5O_{21}] \cdot 5 \frac{3}{4} H_2O$

	berechnet (%) M=1300,06 g/mol	gefunden (%)
H	1,23	1,11
C	3,70	3,78
O	37,84	
P	4,76	
Na	3,54	
K	12,03	11,60
Mo	36,90	37,06

5.1.1 IR – Spektrum

Die Lage der Molybdän-Sauerstoff- und Phosphor-Sauerstoff – Valenzschwingungen (Abb. 32, Tab. 22) steht in Übereinstimmung mit den in der Literatur ^[49, 54] angegebenen Werten ($\nu Mo-O_t = 943\text{ cm}^{-1}$ bis 865 cm^{-1} , $\nu Mo-O_b = 726\text{ cm}^{-1}$ bis 660 cm^{-1} , $\nu P-O = 1132\text{ cm}^{-1}$ bis 970 cm^{-1}) für Phosphonatderivate des Strandberganions.

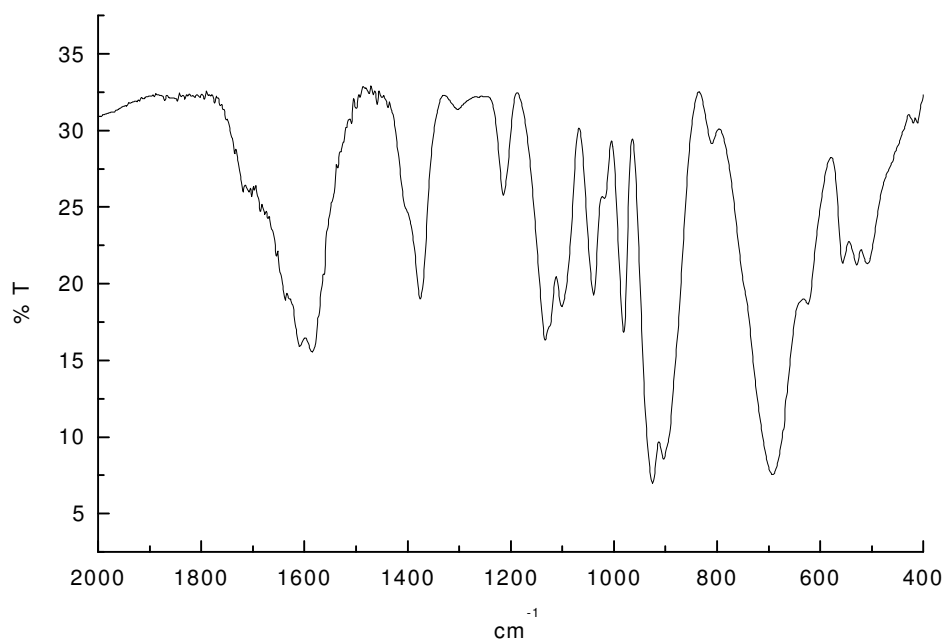


Abb. 32 IR-Spektrum von $Na_2K_4[(O_2CCH_2P)_2Mo_5O_{21}] \cdot 5 \frac{3}{4} H_2O$
 KBr-Preßling)

Tab. 22 Charakteristische IR-Banden von
 $Na_2K_4[(O_2CCH_2P)_2Mo_5O_{21}] \cdot 5 \frac{3}{4} H_2O$

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
1585 s	ν_a COO
1375 s	ν_s COO
1214 m	ν P-C
1133 s, 1099 s, 1039 s, 1017 sh, 981 s	ν P-O
925 ss, 902 ss	ν Mo-O _t
809 m	δ P-C
692 ss b	ν Mo-O _b
557 s, 529 s, 508 s	δ P-O

5.1.2 Thermoanalytische Untersuchungen

Zur thermoanalytischen Untersuchung (TG und DTA) wurden 114,97 mg der Verbindung mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min bis 800 °C an Luft aufgeheizt. Beide Diagramme sind in Abb. 33 wiedergegeben. Der Masseverlust von 21,5 % bis ca. 540 °C erfolgt in mehreren nicht eindeutig voneinander trennbaren Stufen. Der das erste endotherme Ereigniss mit dem Maximum bei 143 °C begleitende Masseverlust von 8,0 % (bis 217 °C) stimmt mit dem Anteil des Wassers von 7,97 % an der Formelmasse überein. Es schließt sich ein breites diffuses exothermes Ereigniss mit Maxima bei 338 °C, 411 °C und 466 °C an, dem ein Masseverlust von 11,4 % (von 217 °C bis 511 °C) einhergeht. Der Anteil CO₂ an der Formelmasse beträgt 6,77 %. Das scharfe endotherme Maximum bei 523 °C begleitet ein Masseverlust von 2,05 %.

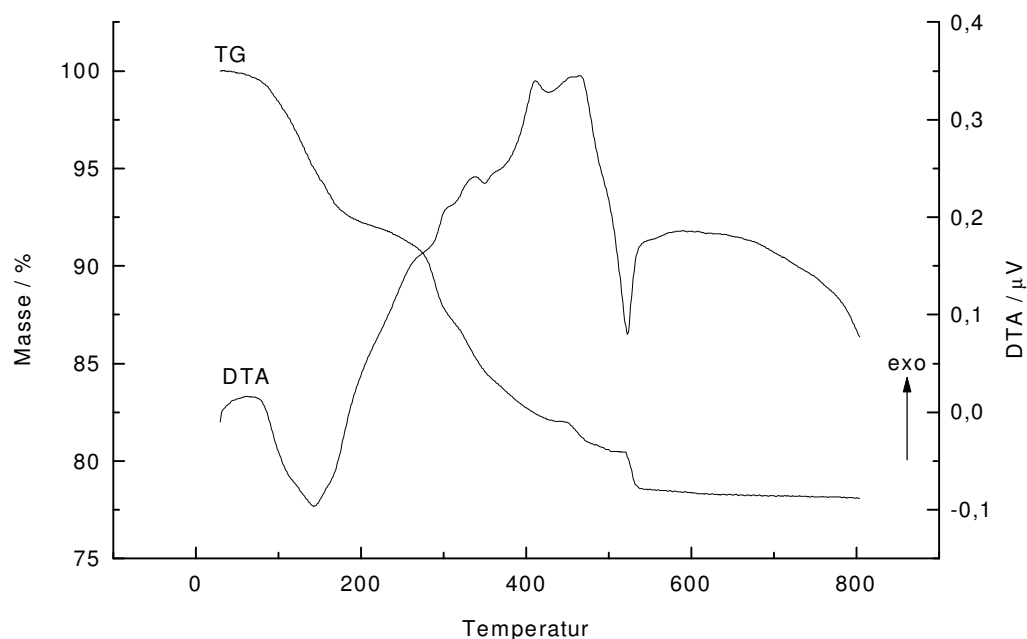


Abb. 33 Aufzeichnung der thermoanalytischen Untersuchung von $Na_2K_4[(O_2CCH_2P)_2Mo_5O_{21}] \cdot 5 \frac{3}{4} H_2O$

5.1.3 Strukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse wurde mit einem Vierkreisdiffraktometer (Siemens P4, $MoK\alpha$ -Strahlung, graphit-monochromatisiert, $\lambda = 71,073$ pm) an einem Einkristall von 0,42 mm x 0,06 mm x 0,34 mm Größe durchgeführt. Die Auswertung unter Anwendung direkter Methoden erfolgte mit dem Programmpaket SHELXL 93^[37]. Die Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppen wurden geometrisch positioniert. Die Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle wurden nicht lokalisiert. Die kristallographischen Daten der Verbindung sind in Tab. 23 aufgeführt.

Tab. 23 Kristallographische Daten von $\text{Na}_2\text{K}_4[(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{P})_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}] \cdot 5 \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$

Formel	$\text{C}_4\text{H}_{15,5}\text{K}_4\text{Mo}_5\text{Na}_2\text{O}_{30,75}\text{P}_2$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P } \bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten	$a = 1094,05(12) \text{ pm}$ $\alpha = 71,192(5)^\circ$ $b = 1171,85(6) \text{ pm}$ $\beta = 80,406(8)^\circ$ $c = 1356,30(12) \text{ pm}$ $\gamma = 76,249(6)^\circ$
Temperatur	293 K
Wellenlänge	71,073 pm
Volumen der EZ	$1591,2(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten in der EZ	2
Formelmasse	1300,06 g/mol
Dichte (berechnet)	$2,713 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$2,680 \text{ mm}^{-1}$
Θ -Bereich	$2,07 - 25,00^\circ$
unabhängige Reflexe	5544 (aus 5856 gemessenen)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an $ F ^2$
Goodnes-of-Fit an $ F ^2$	1,176
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0307$ $wR2 = 0,0669$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0339$ $wR2 = 0,0683$
Extrema der letzten Differenzfouriersynthese	$+1,770 / -0,920 \text{ e}/10^{-6}\text{pm}^3$
numerische Absorptionskorrektur	$0,375 / 0,857$
min. / max. Transmission	

Das $[(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{P})_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}]^{6-}$ - Anion hat eine vom Strandberganion $[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{6-}$ abgeleitete Struktur. An die Stellen der Phosphatgruppen treten die Phosphonatgruppen der Phosphonoessigsäure-Anionen (Abb. 34).

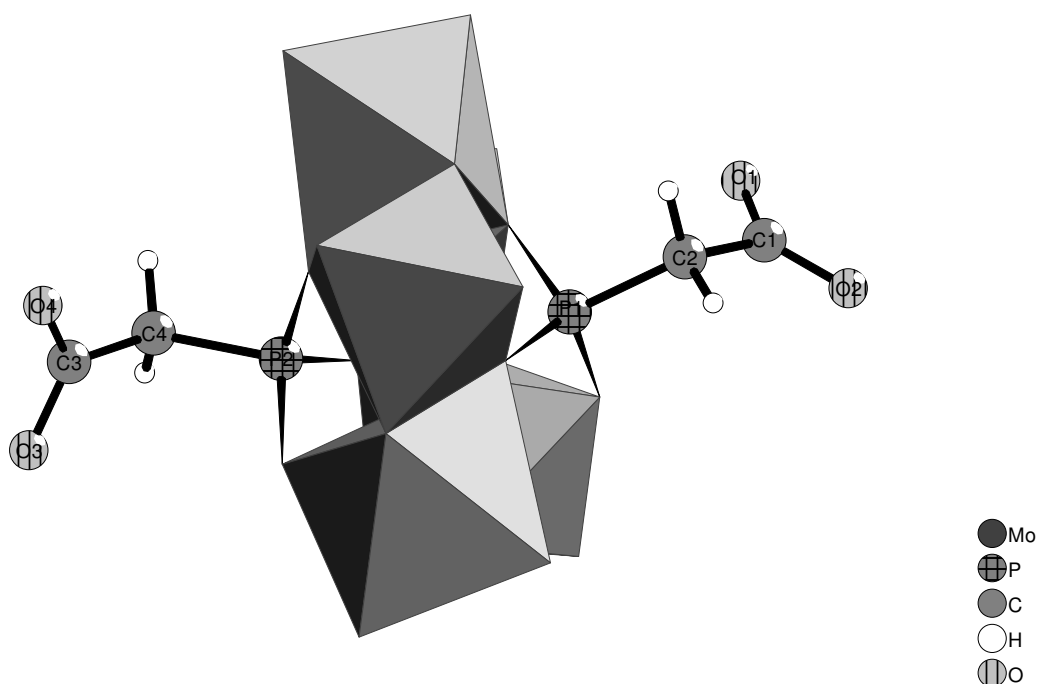


Abb. 34 Das $[(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{P})_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}]^{6-}$ - Anion in gemischter Polyeder- und Kugel-Stab-Darstellung

5.1.3.1 Die Struktur des $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}$ – Grundkörpers

Die Struktur des $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}$ – Grundkörpers des $[(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{P})_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}]^{6-}$ - Anions (Abb. 35) zeigt nur sehr geringe Abweichungen zu der anderer Phosphonatderivate des Strandberganions $[(\text{RP})_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}]^{4-}$ und zu der des Strandberganions $[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{6-}$ selbst. Die Bindungslängen zwischen Molybdän und Sauerstoff (Tab. 24) lassen sich in Abhängigkeit der Art des gebundenen Sauerstoffatoms in drei Gruppen einteilen. Die kürzesten Bindungen existieren erwartungsgemäß zu den terminalen Sauerstoffatomen und die längsten zu den zu diesen transständigen Sauerstoffatomen. Die Bindungen zu den zweibindigen Sauerstoffatomen liegen in der Mitte zwischen diesen beiden Extremen. Die Gesamtbindungsordnungen für die Molybdänatome betragen zwischen 5,89 und 5,95, ein Wert der für sechswertiges Molybdän zu erwarten ist.

Die Phosphonatgruppen sind tetraedrisch koordiniert. Die Winkel am Phosphor weichen nur geringfügig vom idealen Tetraederwinkel von $109,5^\circ$ ab (Tab. 25). Die Phosphor-Sauerstoff-Abstände betragen zwischen $1,512(4) \text{ \AA}$ bis $1,548(4) \text{ \AA}$. Die Gesamtbindungsordnungen für die Phosphoratome zeigen unter Vernachlässigung der Bindungen zum Kohlenstoff mit 3,82 und 3,81 eine gute Übereinstimmung mit dem Erwartungswert 4.

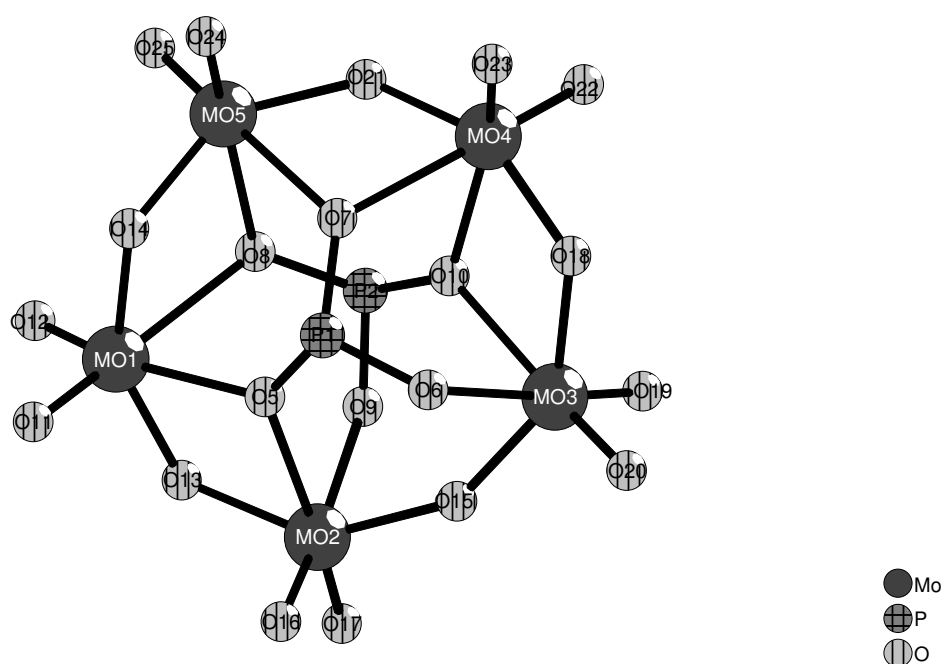


Abb. 35 Kugel-Stab-Modell des $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}$ – Grundkörpers des $[(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{P})_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}]^{6-}$ - Anions (Aufsicht)

Tab. 24 Molybdän-Sauerstoff-Abstände in $\text{Na}_2\text{K}_4[(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{P})_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}] \cdot 5 \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$

Abstand (Å)				Bindungsordnung			
Abstand (Å)				Bindungsordnung			
Mo1	O11	1,704(2)	1,815	Mo4	O22	1,698(2)	1,854
	O12	1,718(1)	1,728		O23	1,720(3)	1,716
	O14	1,916(3)	0,898		O21	1,910(3)	0,915
	O13	1,928(8)	0,865		O18	1,945(6)	0,821
	O5	2,221(4)	0,370		O10	2,199(3)	0,393
	O8	2,440(7)	0,211		O7	2,364(6)	0,255
Σ = 5,887				Σ = 5,954			
Mo2	O17	1,708(5)	1,790	Mo5	O24	1,707(4)	1,796
	O16	1,711(3)	1,771		O25	1,707(2)	1,796
	O15	1,913(7)	0,907		O14	1,904(8)	0,933
	O13	1,917(5)	0,895		O21	1,922(6)	0,881
	O9	2,303(6)	0,298		O7	2,343(3)	0,269
	O5	2,393(8)	0,237		O8	2,351(6)	0,263
Σ = 5,897				Σ = 5,938			

Mo3	O20	1,706(2)	1,802
	O19	1,728(5)	1,669
	O18	1,901(5)	0,942
	O15	1,923(8)	0,879
	O6	2,242(7)	0,350
	O10	2,385(4)	0,241
$\Sigma = 5,883$			

5.1.3.2 Bindungen in der Phosphonoacetat-Gruppe

Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tab. 25 aufgeführt. Die Summe der Winkel an den Carboxylatgruppen betragen fast exakt je 360° , wie für sp^2 – hybridisierten Kohlenstoff zu erwarten ist. Die Phosphor-Kohlenstoff-Abstände betragen 1,783(5) Å und 1,801(3) Å.

Tab. 25 Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) im $[(O_2CCH_2P)_2Mo_5O_{21}]^{6-}$ - Anion

<u>C – O – Abstände</u>		<u>P – O – Abstände</u>	
C1—O1	1,264(6)	P1—O5	1,542(4)
C1—O2	1,254(3)	P1—O6	1,520(4)
C3—O3	1,256(6)	P1—O7	1,538(7)
C3—O4	1,212(3)	P2—O8	1,544(7)
		P2—O9	1,512(4)
		P2—O10	1,548(4)
<u>C – C – Abstände</u>		<u>P – C - Abstände</u>	
C1—C2	1,515(4)	P1—C2	1,783(5)
C3—C4	1,508(3)	P2—C4	1,801(3)

<u>Winkel an den Carboxylatgruppen</u>		<u>Winkel an den Phosphonatgruppen</u>	
O1—C1—O2	124,0(6)	O5—P1—O6	108,9(2)
O2—C1—C2	117,5(6)	O6—P1—O7	111,4(2)
C2—C1—O1	118,4(5)	O7—P1—O5	110,9(2)
	$\Sigma = 359,9$	C2—P1—O6	108,6(2)
		C2—P1—O5	109,1(2)
O3—C3—O4	120,9(7)	C2—P1—O7	108,0(2)
O4—C3—C4	122,0(6)		
C4—C3—O3	117,0(6)	O8—P2—O9	111,5(2)
	$\Sigma = 359,9$	O9—P2—O10	109,1(2)
		O10—P2—O8	111,7(2)
		C4—P2—O8	108,6(2)
		C4—P2—O9	109,5(2)
		C4—P2—O10	106,3(2)

5.1.3.3 Die Koordination der Natrium- und Kaliumkationen

Die Kaliumionen sind von sieben (K2), acht (K3, K4) und neun (K1) Sauerstoffatomen koordiniert. Die Gesamtbindungsordnungen (0,783 bis 1,287) liegen um den Erwartungswert 1 (Tab. 26). Das Natriumion Na1 ist siebenfach von Sauerstoff koordiniert mit einer Gesamtbindungsordnung von 1,074. Auffällig ist die geringe Gesamtbindungsordnung des fünffach koordinierten Natriumions Na2, die mit 0,482 erheblich unter dem erwarteten Wert von 1 liegt.

Tab. 26 Die Koordination der Natrium- und Kaliumkationen

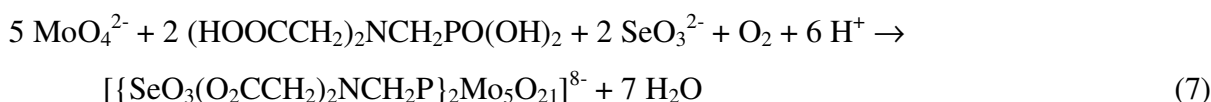
<u>Abstand (Å) Bindungsordnung</u>				<u>Abstand (Å) Bindungsordnung</u>			
K1	O23	2,712(8)	0,203	Na1	O1	2,338(8)	0,208
	O9	2,742(11)	0,184		OW3	2,441(10)	0,173
	O3	2,773(11)	0,166		O11	2,455(9)	0,169
	O20	2,848(13)	0,130		O24	2,481(4)	0,161
	O19	2,871(8)	0,121		O23	2,574(8)	0,138
	OW2	2,889(13)	0,114		O17	2,610(8)	0,130
	OW3	2,945(10)	0,096		O7	2,810(5)	0,095
	O4	2,969(6)	0,089				$\Sigma = 1,074$
	O17	3,066(2)	0,066				
			$\Sigma = 1,169$				

K2	O18	2,744(7)	0,182	Na2	OW6	2,656(8)	0,091
	O22	2,862(13)	0,124		O11	2,688(9)	0,115
	OW4	2,879(7)	0,118		O16	2,757(10)	0,103
	OW1	2,907(11)	0,108		OW3	2,781(10)	0,099
	O1	2,918(10)	0,104		O12	2,969(1)	0,075
	O23	2,961(6)	0,091				$\Sigma = 0,482$
	O19	2,998(14)	0,081				
			$\Sigma = 0,809$				
K3	O4	2,585(11)	0,314				
	OW1	2,646(13)	0,254				
	O22	2,759(12)	0,174				
	O12	2,779(8)	0,163				
	O20	2,812(5)	0,146				
	O25	2,903(4)	0,060				
	OW6	3,003(4)	0,080				
	O8	3,058(1)	0,068				
			$\Sigma = 1,287$				
K4	O1	2,799(7)	0,152				
	O16	2,843(9)	0,132				
	OW5	2,849(7)	0,130				
	OW4	2,908(10)	0,108				
	O12	2,926(11)	0,102				
	O2	3,080(5)	0,064				
	OW1	3,112(14)	0,058				
	O2	3,258(12)	0,038				
			$\Sigma = 0,783$				

Mehrfach vorkommende Bindungen ergeben sich aus der Symmetrie. Der Besetzungsfaktor 0,75(2) für OW6 ist in der Bindungsordnung berücksichtigt.

5.2 K₈[{SeO₃(O₂CCH₂)₂NCH₂P}₂Mo₅O₂₁] · 14 H₂O

Das [{SeO₃(O₂CCH₂)₂NCH₂P}₂Mo₅O₂₁]⁸⁻-Anion bildet sich bei einem pH-Wert von ca. 4,5 in Lösungen die Phosphonomethyliminodiessigsäure, Selenit- und Molybdate enthalten (Gl. 7). Sind keine Selenitionen anwesend, bildet sich ein Pentamolybdo-di(phosphonomethyliminodiacetat)-Anion. Gl. 7 geht von der Annahme aus, daß eine Oxidation von Se⁴⁺ zu Se⁶⁺ erfolgt. Trifft diese Annahme nicht zu, erhöht sich die Anionenladung von 8 auf 12.



Röntgenfähige Kristalle von K₈[{SeO₃(O₂CCH₂)₂NCH₂P}₂Mo₅O₂₁] · 14 H₂O erhält man nach folgendem Ansatz:



K ₂ MoO ₄	5,72 g (24 mmol)
H ₂ SeO ₃	2 ml einer 2M-Lösung (4 mmol)
Phosphonomethyliminodiessigsäure	2,94 g (12 mmol)

Das in der Wärme in 20 ml Wasser gelöste Kaliummolybdat wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit der selenigen Säure und der Phosphonomethyliminodiessigsäure versetzt. Die klare farblose Lösung hatte einen pH-Wert von 6,5. Innerhalb von 10 min wurde unter starkem Rühren durch Zutropfen von Salzsäure (20 Tropfen HCl conc. in 2 ml Wasser) der pH-Wert auf 4,5 gesenkt. Der sich dabei an der Eintropfstelle bildende farblose Niederschlag löste sich sofort wieder auf. Nach 20 min wurden unter starkem Rühren 20 ml Ethanol zugesetzt. Dabei war sofort eine Trübung zu beobachten durch Bildung von zwei Phasen. Diese konnten durch Zentrifugieren in eine obere klare farblose Phase und eine untere schwach gelblich gefärbte zähflüssige Phase getrennt werden. Nach Stehen über Nacht bildeten sich in der unteren Phase farblose Platten von K₈[{SeO₃(O₂CCH₂)₂NCH₂P}₂Mo₅O₂₁] · 14 H₂O (elementaranalytische Daten siehe Tab. 27).

Tab. 27 Elementaranalyse von
 $K_8[\{SeO_3(O_2CCH_2)_2NCH_2P\}_2Mo_5O_{21}] \cdot 14 H_2O$

	berechnet (%) M=1984,77 g/mol	gefunden (%)
H	2,03	2,30
C	6,05	5,97
N	1,41	1,35
O	39,50	
P	3,12	
K	15,76	16,01
Se	7,96	7,83
Mo	24,17	24,35

5.2.1 IR-Spektrum

Die Lage der Molybdän-Sauerstoff- und Phosphor-Sauerstoff – Valenzschwingungen (Abb. 36, Tab. 28) steht in Übereinstimmung mit den in der Literatur ^[49, 54] angegebenen Werten ($\nu Mo-O_t = 943\text{ cm}^{-1}$ bis 865 cm^{-1} , $\nu Mo-O_b = 726\text{ cm}^{-1}$ bis 660 cm^{-1} , $\nu P-O = 1132\text{ cm}^{-1}$ bis 970 cm^{-1}) für Phosphonatderivate des Strandberganions.

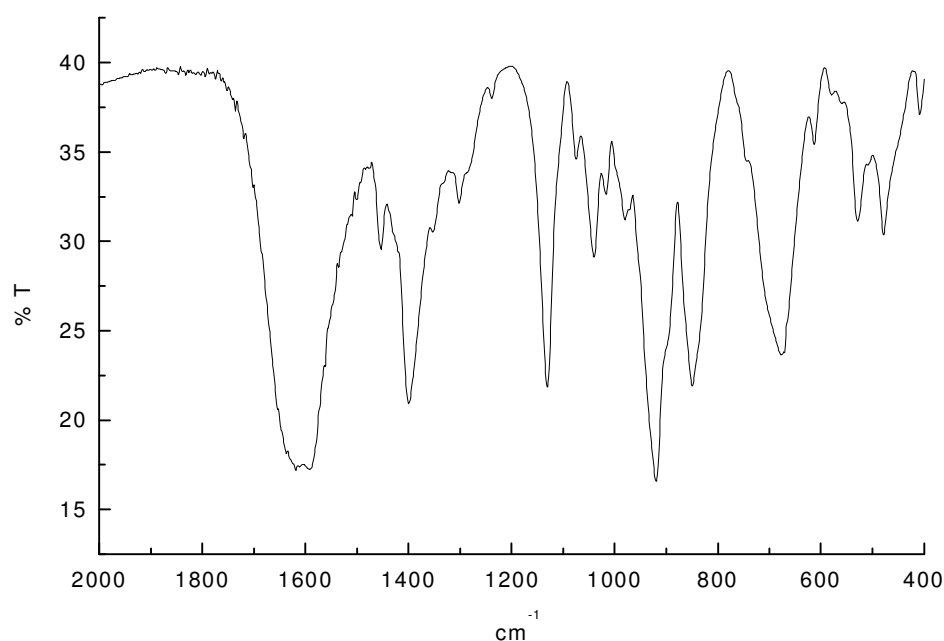


Abb. 36 IR-Spektrum von $K_8[\{SeO_3(O_2CCH_2)_2NCH_2P\}_2Mo_5O_{21}] \cdot 14 H_2O$
 (KBr-Preßling)

Tab. 28 Charakteristische IR-Banden von
K₈[{SeO₃(O₂CCH₂)₂NCH₂P}₂Mo₅O₂₁] · 14 H₂O

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
1591 ss b	ν _a COO
1399 s b	ν _s COO
1238 w	ν P-C
1130 s, 1074 m, 1040 s, 1016 m, 980 s	ν P-O
919 ss, 849 s	ν Mo-O _t
676 s b	ν Mo-O _b
528 s, 478 s	δ P-O

5.2.2 Thermoanalytische Untersuchungen

Zur thermoanalytischen Untersuchung (TG und DTA) wurden 28,990 mg der Verbindung mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min bis 800 °C an Luft aufgeheizt. Beide Diagramme sind in Abb. 37 wiedergegeben.

Das endotherme Ereigniss bei 123,5 °C kann der Kristallwasserabgabe zugeordnet werden. Der einhergehende Masseverlust von 12,13 % (bis 220 °C) stimmt gut mit dem Wassergehalt von 12,70 % an der Formelmasse überein. Bis 540 °C werden weitere 12,6 % Masse abgegeben. Exotherme Maxima treten bei 366 °C und 410 °C auf. Der Anteil von CO₂ an der Formelmasse beträgt 8,87 %. Auffällig ist die Massezunahme von 0,3 % von 540 °C bis 600 °C begleitet von einem exothermen Maximum bei 571 °C.

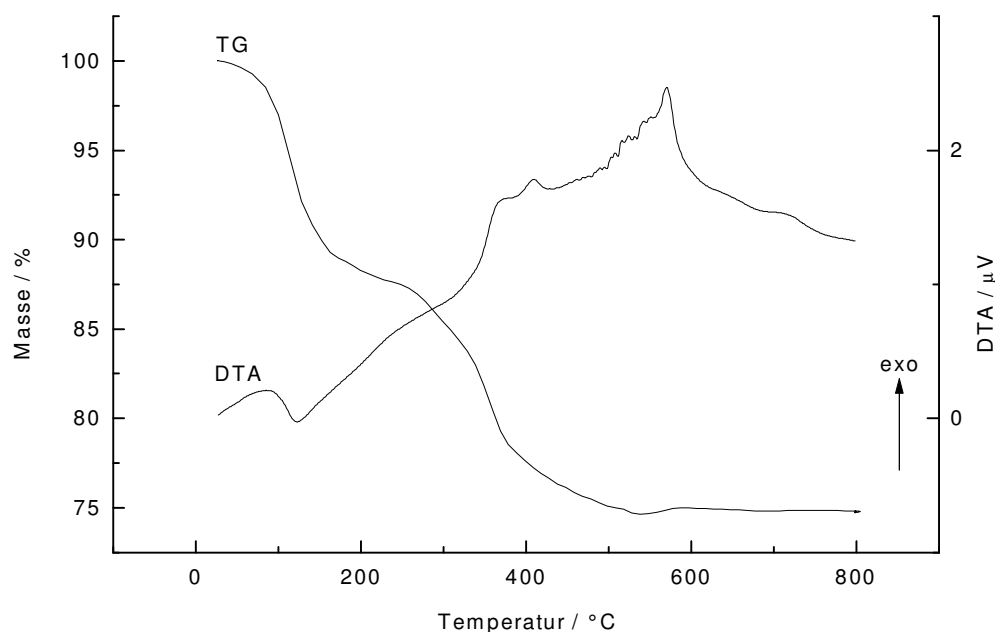


Abb. 37 Aufzeichnung der thermoanalytischen Untersuchung von $K_8[\{SeO_3(O_2CCH_2)_2NCH_2P\}_2Mo_5O_{21}] \cdot 14 H_2O$

5.2.3 Strukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse wurde mit einem Vierkreisdiffraktometer (Siemens P4, $MoK\alpha$ -Strahlung, graphit-monochromatisiert, $\lambda = 71,073$ pm) an einem Einkristall von 0,32 mm x 0,10 mm x 0,12 mm Größe durchgeführt. Die Auswertung unter Anwendung direkter Methoden erfolgte mit dem Programmpaket SHELXL 93^[37]. Die Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppen wurden geometrisch positioniert. Die Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle wurden nicht lokalisiert. Die kristallographischen Daten der Verbindung sind in Tab. 29 aufgeführt.

Tab. 29 Kristallographische Daten von K₈[{SeO₃(O₂CCH₂)₂NCH₂P}₂Mo₅O₂₁] · 14 H₂O

Formel	C ₁₀ H ₄₀ K ₈ Mo ₅ N ₂ O ₄₉ P ₂ Se ₂
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/c
Gitterkonstanten	a = 2905,4 (3) pm α = 90 ° b = 1029,23 (8) pm β = 92,256 (12)° c = 1849,6 (2) pm γ = 90 °
Temperatur	293 K
Wellenlänge	71,073 pm
Volumen der EZ	5,4728 (9) · 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten in der EZ	4
Formelmasse	1984,80 g/mol
Dichte (berechnet)	2,409 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	3,231 mm ⁻¹
Θ-Bereich	2,12 bis 23,01°
unabhängige Reflexe	3789 (aus 7558 gemessenen)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Goodnes-of-Fit an F ²	1,243
endgültige R-Werte [I>2σ (I)]	R1 = 0,0431 wR2 = 0,0902
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0662 wR2 = 0,0971
Extrema der letzten Differenzfouriersynthese	+1,241 / -0,746 e/10 ⁻⁶ pm ³
numerische Absorptionskorrektur	
min. / max. Transmission	0,664 / 0,747

Das [{SeO₃(O₂CCH₂)₂NCH₂P}₂Mo₅O₂₁]⁸⁻ - Anion besitzt ebenfalls ein Strandberganion als zentrales Strukturmotiv. Den Platz des tetraedrisch koordinierten Heteroelements nimmt das Phosphoratom der Phosphonomethyliminodiessigsäure ein (Abb. 38). Die beiden Carboxylatgruppen der Phosphonomethyliminodiessigsäure sind durch ein quadratisch-pyramidal von Sauerstoff koordiniertes Selenatom miteinander verbrückt.

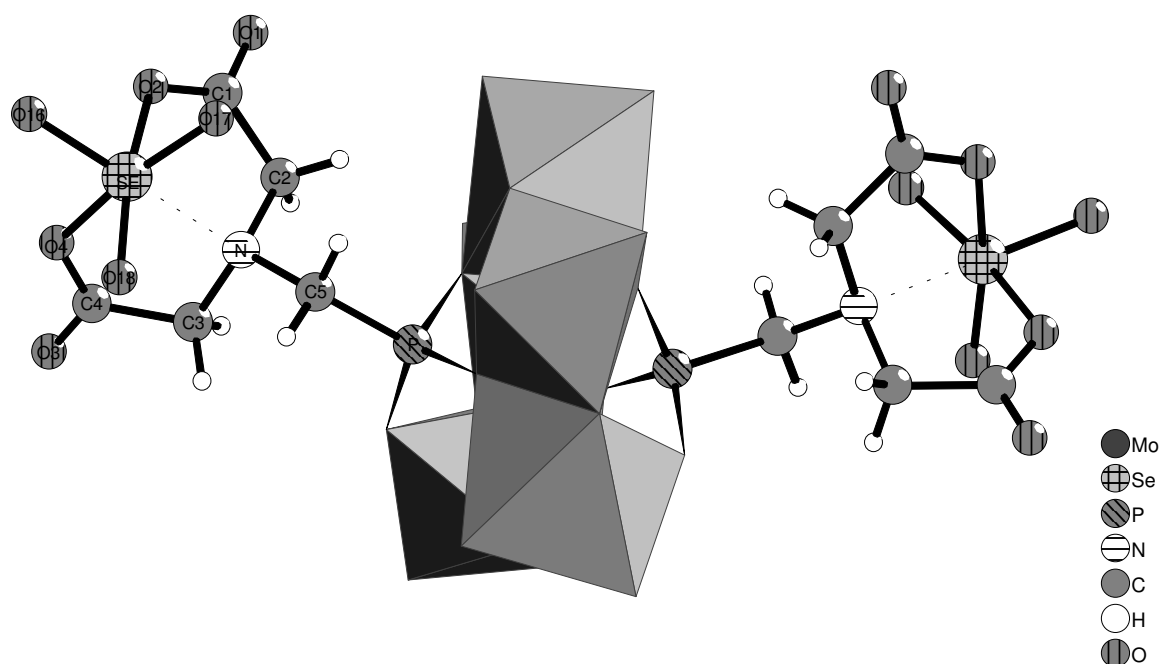


Abb. 38 Das $[\{SeO_3(O_2CCH_2)_2NCH_2P\}_2Mo_5O_{21}]^{8-}$ - Anion in gemischter Polyeder- und Kugel-Stab-Darstellung

5.2.3.1 Die Struktur des $P_2Mo_5O_{21}$ – Grundkörpers

Die Struktur des $P_2Mo_5O_{21}$ – Grundkörpers des $[\{SeO_3(O_2CCH_2)_2NCH_2P\}_2Mo_5O_{21}]^{8-}$ - Anions (Abb. 39) zeigt ebenfalls nur sehr geringe Abweichungen zu der anderer Phosphonatderivate des Strandberganions $[(RP)_2Mo_5O_{21}]^{4-}$ und zu der des Strandberganions $[P_2Mo_5O_{23}]^{6-}$ selbst. Durch das Molybdänatom Mo1 und das Sauerstoffatom O13 verläuft eine zweizählige Drehachse. Die Bindungslängen zwischen Molybdän und Sauerstoff (Tab. 30) lassen sich in Abhängigkeit der Art des gebundenen Sauerstoffatoms in drei Gruppen einteilen. Die kürzesten Bindungen existieren erwartungsgemäß zu den terminalen Sauerstoffatomen und die längsten zu den zu diesen transständigen Sauerstoffatomen. Die Bindungen zu den zweibindigen Sauerstoffatomen liegen in der Mitte zwischen diesen beiden Extremen. Die Gesamtbindungsordnungen für die Molybdänatome betragen zwischen 5,82 und 6,00, ein Wert der für sechswertiges Molybdän zu erwarten ist.

Der Phosphor ist tetraedrisch koordiniert. Die Winkel am Phosphor liegen zwischen $104,3^\circ$ und $112,4^\circ$ (Tab. 31). Die Phosphor-Sauerstoff-Abstände betragen $1,500(2) \text{ \AA}$ bis $1,553(1) \text{ \AA}$. Die Gesamtbindungsordnung für die Phosphor-Sauerstoff-Bindungen zeigt unter Vernachlässigung der Bindung zum Kohlenstoff mit 3,89 eine gute Übereinstimmung mit dem Erwartungswert 4.

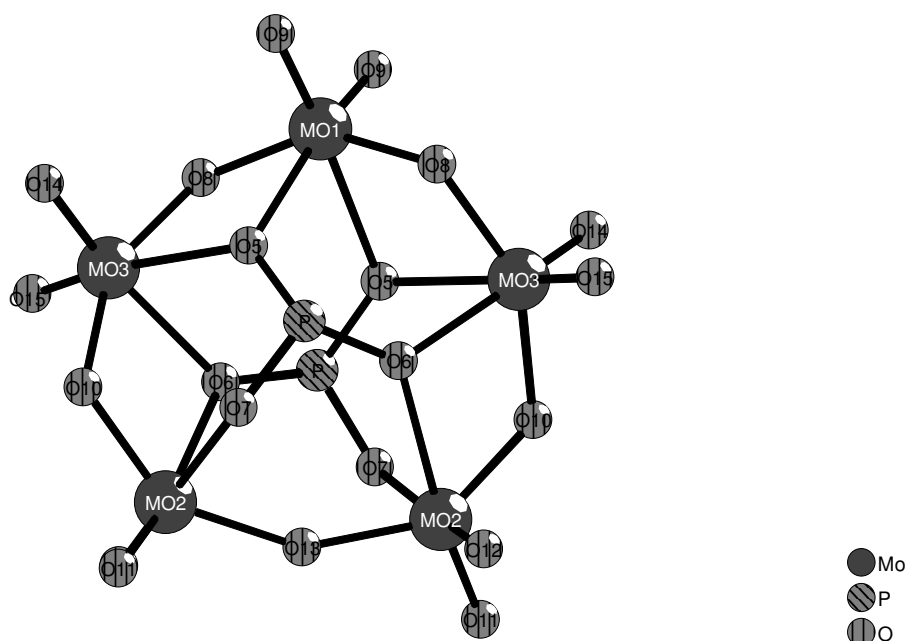


Abb. 39 Kugel-Stab-Modell des $P_2Mo_5O_{21}$ – Grundkörpers des $[\{SeO_3(O_2CCH_2)_2NCH_2P\}_2Mo_5O_{21}]^{8-}$ - Anions

Tab. 30 Molybdän-Sauerstoffabstände im $[\{SeO_3(O_2CCH_2)_2NCH_2P\}_2Mo_5O_{21}]^{8-}$ - Anion

Abstand (Å)			Bindungsordnung			Abstand (Å)			Bindungsordnung			
Mo1	O9	1,715(6)		1,746	Mo3	O15	1,692(2)		1,894			
	O9	1,715(6)		1,746		O14	1,706(5)		1,802			
	O8	1,918(9)		0,893		O8	1,936(0)		0,844			
	O8	1,918(9)		0,893		O10	1,941(2)		0,831			
	O5	2,339(4)		0,271		O6	2,217(0)		0,374			
	O5	2,339(4)		0,271		O5	2,358(10)		0,258			
				Σ = 5,820					Σ = 6,004			
Mo2	O11	1,711(6)		1,771								
	O12	1,716(3)		1,740								
	O10	1,890(2)		0,975								
	O13	1,919(7)		0,890								
	O7	2,310(2)		0,292								
	O6	2,390(5)		0,238								
				Σ = 5,907								

5.2.3.2 Bindungen im Phosphonomethyliminodiessigsäurerest

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) sind in Tab. 31 aufgeführt. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstände in den Carboxylatgruppen liegen zwischen 1,247(2) Å bis 1,257(2) Å. Die Summe der Winkel an den Carboxylatgruppen betragen fast exakt je 360°, wie für sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff zu erwarten ist. Die Kohlenstoff-Stickstoff-Kohlenstoffwinkel sind mit 110,2° bis 112,2° etwas größer als der ideale Tetraederwinkel von 109,5°.

Kristallographisch charakterisierte Komplexe von Cobalt, Zink, Zirkonium und Vanadium mit Phosphonomethyliminodiessigsäure als Ligand sind in der Literatur aufgeführt ^[56,57,58,59,60,61].

Tab. 31 Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) im $[\{\text{SeO}_3(\text{O}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{P}\}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}]^{8-}$ -Anion

<u>C - O - Abstände</u>		<u>N - C - Abstände</u>	
C1—O1	1,256(3)	N—C2	1,472(3)
C1—O2	1,247(2)	N—C3	1,494(0)
C4—O3	1,252(1)	N—C5	1,518(4)
C4—O4	1,257(2)		
<u>C - C - Abstände</u>		<u>P - C -, P - O - Abstände</u>	
C1—C2	1,482(4)	P—C5	1,802(3)
C4—C3	1,509(9)	P—O7	1,500(2)
		P—O6	1,553(1)
		P—O5	1,551(2)
<u>Winkel an den Carboxylatgruppen</u>		<u>Winkel am Stickstoff</u>	
O1—C1—O2	123,9(10)	C3—N—C5	110,6(7)
O2—C1—C2	119,4(10)	C3—N—C2	112,2(8)
O1—C1—C2	116,8(9)	C2—N—C5	110,2(7)
	$\Sigma = 360,1$		
		<u>Winkel am Phosphor</u>	
O3—C4—O4	125,2(9)	O7—P—O6	109,1(3)
O3—C4—C3	117,1(9)	O7—P—O5	111,8(3)
C3—C4—O4	117,7(9)	O7—P—C5	112,4(4)
	$\Sigma = 360,0$	O6—P—C5	104,3(4)
		O6—P—O5	109,9(3)
		C5—P—O5	109,0(4)

5.2.3.3 Die Koordination von Selen

Das Selen im $[\{SeO_3(O_2CCH_2)_2NCH_2P\}_2Mo_5O_{21}]^{8-}$ - Anion ist in Form einer verzerrten quadratischen Pyramide von Sauerstoff fünffach koordiniert (Abb. 40, Tab. 32). Unter Einbeziehung des Kontaktes zum Stickstoff ($KZ = 5 + 1$) erhält man eine oktaedrische Koordination.

Die durchschnittliche Bindungslänge zu den terminalen Sauerstoffatomen O16, O17 und O18 beträgt $1,72 \text{ \AA}$ und zu den verbrückenden Carboxylatsauerstoffatomen O2 und O4 $2,17 \text{ \AA}$. In der Literatur ^[62] werden Werte für Selen-Sauerstoff-Abstände von $1,75 \text{ \AA}$ (für Se^{IV} , $KZ = 3$) und $1,61 \text{ \AA}$ (für Se^{VI} , $KZ = 4$) angegeben. Eine Verbindung mit ebenfalls quadratisch-pyramidal von Sauerstoff koordiniertem Selen ist durch *Jansen* und *Haas* dargestellt worden ^[63]. Im Na_4SeO_5 beträgt der durchschnittliche Selen-Sauerstoff-Abstand $1,76 \text{ \AA}$.

Der Selen-Stickstoff-Abstand beträgt $2,408 \text{ \AA}$. In der Literatur werden Bindungslängen von $1,83 \text{ \AA}$ bis $1,85 \text{ \AA}$ (N mit $KZ = 3$) angegeben ^[64]. Die Gesamtbindungsordnung des Selen (Tab. 32) weicht mit $4,62$ (für Se^{VI}) bzw. $4,90$ (für Se^{IV}) von dem erwarteten Wert 6 (für Se^{VI}) bzw. 4 (für Se^{IV}) um 23% bzw. 22% ab. Im Na_4SeO_5 beträgt die Bindungsordnung $5,40$. Für die Annahme der Oxidationsstufe 6 für Selen im $[\{SeO_3(O_2CCH_2)_2NCH_2P\}_2Mo_5O_{21}]^{8-}$ - Anion spricht folgende Überlegung: Ein neutrales SeO_3 - Teilchen kann aufgrund seines lewis-sauren Charakters mit den negativ geladenen Carboxylatsauerstoffatomen und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs einen Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukt bilden.

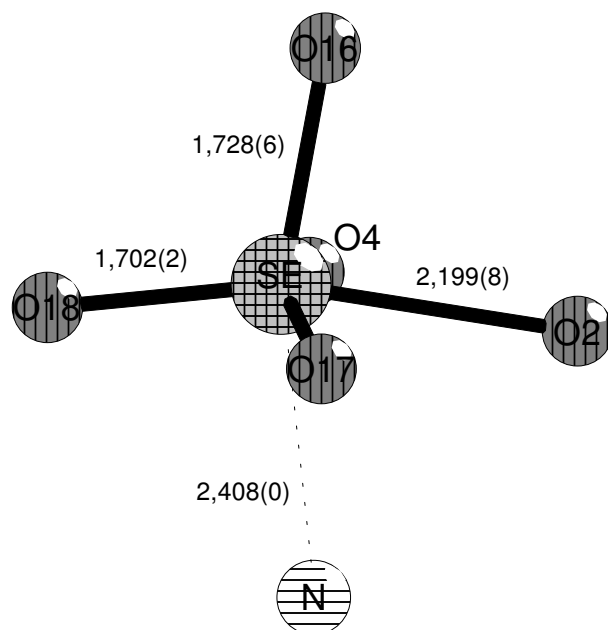


Abb. 40 Die Koordinationssphäre von Selen im $[\{SeO_3(O_2CCH_2)_2NCH_2P\}_2Mo_5O_{21}]^{8-}$ - Anion (Abstände in Å, nicht eingezeichnete Abstände Se-O4 2,148(2) Å, Se-O17 1,720(5) Å)

Tab. 32 Selen-Sauerstoff- und Selen-Stickstoff-Abstände im $[\{SeO_3(O_2CCH_2)_2NCH_2P\}_2Mo_5O_{21}]^{8-}$ - Anion

		Abstand (Å)	Bindungsordnung für	
			Se ^{IV}	Se ^{VI}
Se	O2	2,199(7)	0,350	0,329
	O4	2,148(7)	0,402	0,378
	O16	1,728(6)	1,251	1,176
	O17	1,720(8)	1,279	1,202
	O18	1,702(9)	1,343	1,262
	N	2,408(0)	0,275	0,275
		$\Sigma = 4,900$	$\Sigma = 4,622$	

5.2.3.4 Die Koordination der Kaliumionen

Die Kaliumionen sind von sieben (K3), acht (K1, K4) und zehn (K2) Sauerstoffatomen koordiniert (Tab. 33). Die Gesamtbindungsordnungen (0,846 bis 1,134) liegen um den erwarteten Wert von 1.

Tab. 33 Kalium-Sauerstoff-Abstände im K₈[{SeO₃(O₂CCH₂)₂NCH₂P}₂Mo₅O₂₁] · 14 H₂O

		Abstand (Å)	Bindungsordnung			Abstand (Å)	Bindungsordnung
K1	OW1A	2,743(14)	0,093	K3	O14	2,687(2)	0,221
	OW7	2,754(3)	0,176		O10	2,716(11)	0,200
	O16	2,765(9)	0,170		OW6	2,717(9)	0,200
	O15	2,843(0)	0,132		O11	2,737(0)	0,187
	O12	2,859(10)	0,126		O1	2,789(2)	0,157
	OW1B	2,899(9)	0,051		O9	2,950(8)	0,094
	O2	3,031(2)	0,074		O11	3,027(0)	0,075
	O1	3,085(18)	0,063				Σ = 1,134
			Σ = 0,885				
K2	OW2	2,814(2)	0,099	K4	OW5	2,765(5)	0,170
	OW4	2,823(7)	0,141		OW8	2,825(7)	0,140
	OW1B	2,843(16)	0,065		O7	2,872(2)	0,120
	O4	2,844(14)	0,132		O12	2,938(3)	0,098
	O16	2,847(6)	0,130		O11	2,974(15)	0,088
	OW1A	2,929(13)	0,052		OW4	2,976(16)	0,087
	O16	2,954(0)	0,093		O9	2,996(1)	0,082
	O2	3,000(5)	0,081		O13	3,020(13)	0,076
	OW3	3,180(11)	0,015				Σ = 0,862
	OW5	3,257(13)	0,038				
			Σ = 0,846				

Mehrfach vorkommende Bindungen ergeben sich aus der Symmetrie. Die Besetzungsfaktoren 0,51(10) für OW1A, 0,49(10) für OW1B, 0,68(3) für OW2 und 0,32(3) für OW3 sind in der Bindungsordnung berücksichtigt.

5.3 Weitere Pentamolybdodiphosphonate

Pentamolybdodiphosphonate der Phosphonomethyliminodiessigsäure und der Nitrilo-tri(methylenphosphonsäure) konnten durch Umsetzung der entsprechenden Säure mit Molybdaten in saurer Lösung infrarotspektroskopisch nachgewiesen werden. Charakteristische Infrarotbanden sind in Tab. 34 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die im Kapitel 5.1 und 5.2 beschriebenen Pentamolybdodiphosphonate und das Pentamolybdodiphosphat mit aufgeführt.

Tab. 34 Charakteristische Infrarotbanden für Pentamolybdodiphosphonate (cm^{-1})

	A	B	C	D	E
v P-C		1214 m	1238 w		1262 w
v P-O	1115 m	1133 s	1130 s	1121 s	1144 s
		1099 s	1074 m	1074 m	1095 s, 1077 s
	1036 s	1039 s	1040 s	1045 m	1051 m
		1017 sh	1016 m		1017 w
	985 w	981 s	980 m	979 m	998 m
v Mo-O _t		925 ss	919 ss	920 sh	928 s
	895 s b	902 ss		878 ss b	894 s
	865 sh		849 s		
δ P-C		809 m			802 m
v Mo-O _b					742 m
	680 s b	692 ss b	676 s b	682 ss b	670 s b

A $Na_6[P_2Mo_5O_{23}] \cdot 13 H_2O$

B $Na_2K_4[(O_2CCH_2P)_2Mo_5O_{21}] \cdot 5 \frac{3}{4} H_2O$

C $K_8[\{SeO_3(O_2CCH_2)_2NCH_2P\}_2Mo_5O_{21}] \cdot 14 H_2O$

Das Pentamolybdodiphosphonat der

D Phosphonomethyliminodiessigsäure

E Nitrilo-tri(methylenphosphonsäure)

6 Zusammenfassung

Polyoxometallate entstehen im allgemeinen durch Polykondensationsreaktionen in sauren wäßrigen Lösungen. Die sich dabei ausbildenden Gleichgewichte sind in vielen Fällen schwer vorhersagbar und reagieren häufig sehr empfindlich auf kleinste Veränderungen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte versucht werden, Carboxylatderivate von Polyoxometallaten darzustellen. Um die Vielfalt der Versuchsparameter in einem überschaubaren Rahmen zu halten, erfolgte eine Konzentration auf zwei Synthesysteme.

6.1 Das System Molybdat – Selenit - Carbonsäure

In Lösungen, die Molybdat- und Selenitionen enthalten, können bei Zugabe von Carbonsäuren entsprechende Carboxylatohexamolybdoselenit-Verbindungen gebildet werden (Gl. 8).



Robl und *Haake* haben bereits solche Verbindungen der Essigsäure, Fumarsäure, Oxydiessigsäure und Thiodiessigsäure durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert.

Die Existenz weiterer Kondensationsprodukte des Hexamolybdoselenits mit Glutaminsäure, Tetracarbonsäure, Alanin, Arginin, Acetylendicarbonsäure, Bernsteinsäure und Sulfobernsteinsäure konnte infrarotspektroskopisch nachgewiesen werden.

Die Strukturen des Trisuccinato- und des Trisulfosuccinato-di(hexamolybdoselenit) – Anions wurden durch Röntgenkristallstrukturanalysen an Einkristallen von $(\text{NH}_4)_{10}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_4)_3] \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_{13}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{SO}_3)_3] \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ gelöst. Elementaranalyse und thermoanalytische Untersuchungen stehen in guter Übereinstimmung mit der Summenformel $\text{H}_2[\text{SeMo}_6\text{O}_{25}(\text{OH})_2\{\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CHNH}_3\text{C}\}_2] \cdot \text{ca. } 7 \text{ H}_2\text{O}$ für das Kondensationsprodukt mit Arginin.

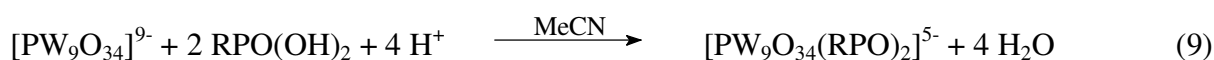
Die Probleme bei den Synthesen dieser Verbindungen liegen in einer Reihe von Konkurrenzreaktionen begründet, die zur Bildung thermodynamisch stabilerer Iso- und Heteropolymolybdate führen können. Die große Vielzahl der beeinflussenden Faktoren wie pH-Wert, Temperatur, Konzentration, stöchiometrisches Verhältnis der eingesetzten Stoffe, Reihenfolge der Zugabe, Art der weiteren anwesenden Kationen usw. macht es schwierig, diese Stabilitätsinseln aufzufinden und ihnen auszuweichen. Auch sehr ähnliche Systeme können dabei untereinander sehr große Unterschiede aufweisen. So bildet sich das

Trisuccinato-di(hexamolybdoselenit) – Anion im pH-Bereich von 3,0 bis 6,0 fast ausschließlich phasenrein und kann problemlos umkristallisiert und umgefällt werden, während im Bildungsbereich des Trisulfosuccinato-di(hexamolybdoselenit) – Anions von pH = 1,5 bis 5,0 auch bei scheinbar identischen Versuchsbedingungen häufig unterschiedliche Produkte erhalten werden.

Werden dem System Molybdat–Selenit–Carbonsäure anstelle der Carbonsäure Phosphonocarbonsäuren angeboten, scheinen sich bevorzugt Pentamolybdodiphosphonate vom *Strandberg*-Typ zu bilden.

6.2 Das System $\text{PW}_9\text{O}_{34}^{9-}$ - Carbonsäure

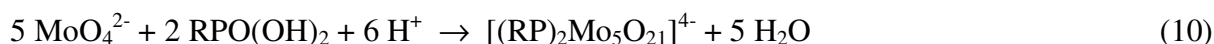
Die Derivatisierung von Defektvarianten des *Keggin*-Anions mit Phosphonsäuren gelingt nach *Meyer* und *Thouvenot* gemäß folgender Gleichung (Gl. 9):



Bei vergleichbaren Umsetzungen mit Carbonsäuren konnten trotz breiter Variation der Versuchsbedingungen in verschiedenen Lösungsmitteln nicht die gewünschten Produkte isoliert werden.

6.3 Die *Strandberg*-Anionen

Pentamolybdodiphosphonate vom *Strandberg*-Typ bilden sich in sauren wäßrigen Lösungen bei Anwesenheit einer entsprechenden Phosphonsäure und Molybdationen (Gl. 10)



Durch Umsatz von Phosphonoessigsäure und Phosphonomethyliminodiessigsäure und seleniger Säure mit Molybdaten konnten $\text{Na}_2\text{K}_4[(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{P})_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}] \cdot 5 \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_8[\{\text{SeO}_3(\text{O}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{P}\}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ erhalten werden. Die Strukturen dieser Verbindungen wurden durch Röntgenkristallstrukturanalyse an Einkristallen gelöst.

Die Formel $\text{K}_8[\{\text{SeO}_3(\text{O}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{P}\}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ geht von der Annahme aus, daß Selen in der Oxidationsstufe 6 vorliegt. Trifft diese Annahme nicht zu, erhöht sich die Anionenladung von 8 auf 12.

7 Materialien und Methoden

7.1 Analytik

7.1.1 Röntgenstrukturanalyse

Einkristalluntersuchungen wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer Siemens P4 und einem Flächendetektor-Einkristalldiffraktometer Cappa CCD durchgeführt. In beiden Fällen wurde mit MoK α -Strahlung (graphit-monochromatisiert, $\lambda = 71,073$ pm) gearbeitet. Die Auswertung unter Anwendung direkter Methoden erfolgte mit dem Programmpaket SHELXL 93^[65].

7.1.2 Pulveraufnahmen

Pulveraufnahmen wurden an einem Siemens D4000 und an einem Seifert HZG4 aufgenommen.

7.1.3 Infrarotspektroskopie

Die Messungen wurden mit IR-Spektrometern Perkin-Elmer 1600 FTIR und Perkin-Elmer 2000 FTIR an Suspensionen der entsprechenden Verbindung in Nujol bzw. an Preßlingen aus einer Verreibung der entsprechenden Verbindung mit Kaliumbromid durchgeführt.

Verwendete Abkürzungen:

$\nu_{a/s}$	Valenzschwingung (antisymmetrisch/symmetrisch)
$\delta_{a/s}$	Deformationsschwingung (antisymmetrisch/symmetrisch)
ss	sehr stark
s	stark
m	mittel
w	schwach
ww	sehr schwach
sh	Schulter
b	breit
O _t	terminales Sauerstoffatom
O _b	verbrückendes Sauerstoffatom

7.1.4 Thermographische Methoden

Für thermoanalytische Untersuchungen wurden eine DTA(DSC)/TG-Apparatur Netzsch STA429 und Eigenbauapparaturen der FSU Jena für getrennte DTA- und TG-Messungen verwendet.

7.1.5 Elementaranalyse

7.1.5.1 Qualitative Nachweise

Lithium, Natrium und Kalium wurden in der Bunsenbrennerflamme mit einem Handspektroskop nachgewiesen.

Selen und Molybdän wurden in wäßriger Lösung durch Erwärmen mit einigen Tropfen 50 %iger hypophosphoriger Säure nachgewiesen. Bei Anwesenheit von Selen bildet sich ein roter Niederschlag und Molybdän färbt die Lösung blau.

Die Anwesenheit von Carbon- bzw. Phosphonsäuren in den erhaltenen Produkten lässt sich durch Erhitzen einer Spatelspitze Substanz auf der Magnesiumrinne feststellen. Carbonsäuren verkohlen dabei und Phosphonsäuren machen sich durch Phosphingeruch bemerkbar.

7.1.5.2 Gravimetrische Bestimmungen

a) Molybdän

Fällungsform: $(C_9H_6ON)_2MoO_2$

Wägeform: $(C_9H_6ON)_2MoO_2$

rel. Molekülmasse: $M = 416,2464 \text{ g/mol}$

grav. Faktor: $F_{Mo} = 0,2305$

Zur Bestimmung von Molybdän werden 200 bis 300 mg Substanz in der Wärme in ca. 250 ml Wasser gelöst, anschließend gegen Methylrot neutralisiert und mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert. Nach Zusatz von 10 ml 1 M Ammoniumacetatlösung wird in der Siedehitze mit 30 ml 3 %iger Oxinacetatlösung (8-Hydroxychinolin) gefällt, dabei muß die Analysenlösung eine deutliche Gelbfärbung aufweisen. Nach 2 bis 3 min wird der kristalline Niederschlag heiß filtriert (Porengröße G4) und mindestens zweimal mit heißem Wasser oxinfrei gewaschen. Das Waschwasser muß am Ende farblos ablaufen. Der Niederschlag wird 2 Stunden bei 130 – 140 °C getrocknet, im Exsikkator abgekühlt und kommt als $(C_9H_6ON)_2MoO_2$ zur Auswaage.

b) Selen

Fällungsform: Se

Wägeform: Se

rel. Molekülmasse: $M = 78,96 \text{ g/mol}$ grav. Faktor: $F_{\text{Se}} = 1,000$

Zur Bestimmung von Selen werden ca. 300 mg Substanz in der Wärme in ca. 250 ml Wasser gelöst, schwach ammoniakalisch gemacht und mit Salzsäure angesäuert. Nach Zugabe von ca. 1 g Hydrazinsulfat wird zum Sieden erhitzt. Das ausfallende graue Selen wird abfiltriert (Porengröße G4), je einmal mit Wasser und Ethanol gespült, eine Stunde bei 105 °C getrocknet und kommt nach Abkühlen im Exsikkator zur Auswaage.

c) Kalium

Fällungsform: $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ Wägeform: $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ rel. Molekülmasse: $M = 358,3351 \text{ g/mol}$ grav. Faktor: $F_{\text{K}} = 0,1091$

Zur Bestimmung von Kalium werden reichlich 200 mg Substanz in der Wärme in ca. 250 ml Wasser gelöst und nach Zugabe von 10 ml 1 M Natronlauge zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 20 ml 1 M Essigsäure sollte der pH-Wert zwischen 4 bis 5 liegen. Die Probe wird auf 70 °C gebracht, und unter andauerndem Rühren werden 20 ml frisch filtrierte 0,1 M Natriumtetraphenylboratlösung langsam zugetropft. Man läßt unter weiterem Rühren auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert den Niederschlag dekantierend (Porengröße G4) und bringt den Rest mit dem klaren Filtrat auf die Fritte. Der Niederschlag wird 2 bis 3mal mit essigsaurer Natriumtetraphenylboratlösung und einmal mit Wasser gewaschen, zwei Stunden bei 110 – 120 °C getrocknet und nach Abkühlen im Exsikkator zur Auswaage gebracht.

Die Löslichkeit von Kaliumtetraphenylborat beträgt $1,48 \cdot 10^{-4} \text{ g/mol}$ (5,3 mg / 100 ml Lösung).

7.1.5.3 C, H, N, S – Bestimmungen

Die Bestimmungen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wurden an einem C, H, N, S – Automat 932 der Leco Corporation St. Joseph MI USA durchgeführt.

7.1.6 pH-Wert – Bestimmung

Die Bestimmung der pH-Werte erfolgte mit handelsüblichen Indikatorstäbchen, die eine Ablesegenauigkeit von 0,5 besitzen.

7.2 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien waren in der Arbeitsgruppe vorhanden oder wurden bei Fluka oder Merck bezogen. Zum Einsatz kamen Chemikalien des Reinheitsgrades "zur Synthese" oder besser.



$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ 20 g (61 mmol)

H_3PO_4 conc. 0,5 ml (7,3 mmol)

Essigsäure conc. 3,7 ml

Natriumwolframat wird in 25 ml Wasser gelöst und nacheinander die Phosphorsäure und die Essigsäure zugegeben. Ein weißer Niederschlag von $A\text{-}\beta\text{-Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34} \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$ wird abfiltriert, kurz mit Wasser gewaschen und an Luft bei Raumtemperatur getrocknet.



$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ 18 g (50 mmol)

HClO_4 conc. 73 ml (85 mmol)

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ 108 g (450mmol)

Natriumhydrogenphosphat wird in der mit 20 ml Wasser verdünnten Perchlorsäure gelöst, auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und tropfenweise mit dem in 200 ml Wasser gelösten Natriummolybdat versetzt. Durch Anwesenheit geringer Mengen $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ist die Lösung schwach gelb gefärbt. $A\text{-}\alpha\text{-Na}_3\text{H}_6\text{PMo}_9\text{O}_{34} \cdot 13 \text{ H}_2\text{O}$ fällt nach Stehen über Nacht bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ aus, wird kurz gewaschen und an Luft bei Raumtemperatur getrocknet.



$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ 39,2 g (128 mmol)

H_3PO_4 conc. 1 ml (14,7 mmol)

Essigsäure conc. 7,2 ml

Das Natriumwolframat wird in der Hitze in 50 ml Wasser gelöst und nach dem Abkühlen nacheinander tropfenweise mit der Phosphorsäure und der Essigsäure versetzt. Der weiße Niederschlag von $A\text{-}\beta\text{-Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ wird abgetrennt und eine Woche bei $130\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Die Aufbewahrung erfolgt im Exsikkator.

7.3 Berechnung der Bindungsordnung

Die Berechnung der Bindungsordnung (s) aus der Bindungslänge (r) erfolgt nach:

$$s = (r/r_0)^{-N} \quad (11)$$

und/oder

$$s = \exp[(r_0-r)/B] \quad (12)$$

Dabei sind r_0 , N und B empirisch bestimmte Parameter ^[66, 67, 68].

Parameter r_0 und N für Bindungen mit Sauerstoff nach Gl. 11:

	r_0 (Å)	N
Na ⁺ , P ⁵⁺	1,622	4,290
K ⁺	2,276	9,1
Se ⁴⁺	1,796	4,0
Se ⁶⁺	1,775	5,0
Mo ⁶⁺	1,882	6,0

Parameter r_0 und B für Bindungen mit Sauerstoff nach Gl. 12:

	r_0 (Å)
Na ⁺	1,80
K ⁺	2,13
Se ⁴⁺	1,811
Se ⁶⁺	1,788
Mo ⁶⁺	1,907
P ⁵⁺	1,604

Der Parameter B beträgt in guter Näherung 0,37.

Parameter r_0 und B für Selen-Stickstoff-Bindungen nach Gl. 12:

r_0 (Å) : 1,93

B : 0,37

8 Literaturverzeichnis

- 1 J. J. Berzelius, Poggendorffs Ann. Phys. Chemie 6 (1826) 369
- 2 M. C. Marignac, C. R. Acad. Sci. 55 (1862) 888
- 3 A. Rosenheim, H. Jaenicke, Z. Anorg. Chem. 100 (1917) 304
- 4 Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 53 (1935) Molybdän 312-393,
Band 54 (1933) Wolfram 324-397
- 5 A. Miolati, R. Pizzighelli, J. prakt. Chem. 77 (1908) 417
- 6 L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 51 (1929) 2868
- 7 J. F. Keggin, Nature (London) 131 (1933) 908
J. F. Keggin, Proc. R. Soc. London Ser. A 144 (1934) 75
- 8 H. T. Evans jr., J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 1291
- 9 M. T. Pope in Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 2, (Hrsg.: G. Wilkinson,
R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, 1987, S. 1023
- 10 M. T. Pope, Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer, Berlin, Heidelberg, 1983
- 11 M. T. Pope, A. Müller, Angew. Chemie 103 (1991), 56
- 12 Polyoxometalates: From Platonic Solids to Antiretroviral Activity (Hrsg.: M. T. Pope,
A. Müller), Kluwer, Amsterdam, 1994
- 13 Chemical Reviews Vol. 98 No. 1 (1998)
- 14 D. M. P. Mingos (Hrsg.), Bonding and Charge Distribution in Polyoxometalates,
Springer, Berlin, Heidelberg, 1999
- 15 H.-J. Lunk, S. Schönherr, Zeitschr. f. Chemie 27 (1987), 157
- 16 Polyoxometalate Chemistry, From Topology via Self – Assembly to Applications
(Hrgs.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, 2001
- 17 J. S. Anderson, Nature 140 (1937), 850
- 18 H. T. Evans jr., J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 1291
- 19 I. Lindqvist, Arkiv Kemi 2 (1950), 325
- 20 D. D. Dexter, J. Silverton, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968), 3589
- 21 IUPAC. Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990, Blackwell
Scientific Publications, Oxford, UK, 1990
- 22 Y. P. Jeannin, Chem. Rev 98 (1998), 51
- 23 Handbook of Chemistry and Physics, 80th Edition, CRC Press, 10-175
- 24 Landolt – Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., 1.1, 211, Springer 1950

- 25 R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst.* B25 (1969), 925
- 26 Hollemann, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Anhang IV,
Radien von Atomen und Ionen
- 27 W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, (1965), 4, 132
- 28 D. L. Kepert, *Progr. Inorg. Chem.* 4, (1962); 199
- 29 K. H. Tytko, O. Glemser, *Advances Inorg. Chem. Radiochem.* 19, (1976), 239
- 30 *Gmelin Handbook Mo Suppl. Vol. B 3a*
- 31 C. Robl, K. Haake, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993), 397
- 32 U. Kortz, M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, (1995) 34, 2160
- 33 M. Cindric, N. Strukan, M. Devcic, B. Kamenar, *Inorg. Chem. Commun.*, 2 (1999),
558
- 34 K. Haake, Dissertation in Vorbereitung
- 35 C. Robl, *Polyoxometalates and Coordination Polymers in Chemistry at the Beginning
of the Third Millenium*, Hrsg. L. Fabbrizzi, A. Poggi, Springer, 2000
- 36 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination
Compounds*, J. Wiley & Sons, (1986), 233
- 37 G. M. Sheldrick, *SHELXL 93*, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen,
Göttingen (1993)
- 38 R. Massart, R. Contant, J.-M. Fruchart, J.-P. Ciabrini, M. Fournier, *Inorg. Chem.*
(1977), 16, 2916
- 39 F. Xin, M.T. Pope, *Organometallics* (1994), 13, 4881
- 40 F. Xin, M.T. Pope, *Inorg. Chem.* (1996), 35, 1207
- 41 A. Mazeaud, N. Ammari, F. Robert, R. Thouvenot, *Angew. Chem* (1996), 108, Nr.17,
2089
- 42 C. R. Mayer, R. Thouvenot, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1998), 7
- 43 J. S. Hahn, H. So, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, Vol. 13, No. (1992), 93
- 44 J. Pichereau, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena (1999)
- 45 G.-S. Kim, K. S. Hagen, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* (1992), 31, 5316
- 46 M. Kirchner, Vertiefungspraktikum, Friedrich-Schiller-Universität Jena (1999)
- 47 H. Schirmer, Vertiefungspraktikum, Friedrich-Schiller-Universität Jena (2000)
- 48 R. Strandberg, *Acta Chem. Scand.* 27, (1973), 1004
- 49 K. Wonsuk, M. T. Pope, T. F. Scully, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975), 5735
- 50 J. K. Stalick, C. O. Quicksall, *Inorg. Chem.* 15 (1976), 1577
- 51 D.-G. Lyxell, R. Strandberg, *Acta Cryst.* C44 (1988), 1535

- ⁵² W. S. Kwak, M. T. Pope, P. R. Sethuraman, *Inorg. Synth.* 27 (1990), 123
- ⁵³ B.-Y. Liu, G.-Y. Xie, Y.-T. Ku, *J. Chem. Educ.* 67 (1990), 863
- ⁵⁴ M. P. Lowe, J. C. Lockhart, G. A. Forsyth, W. Clegg, K. A. Fraser, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995), 145
- ⁵⁵ P. Gouzerh, A. Proust, *Chem. Rev.* 98 (1998), 77
- ⁵⁶ J.-G. Mao, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* 41 (2002), 2319
- ⁵⁷ A. Clearfield, C. V. Sharma, Z. Krishnamohan, Z. Baolong, *Chem. Mat.* 13 (2001), 3099
- ⁵⁸ S. O. H. Gutschke, D. I. Price, A. K. Powell, P. T. Wood, *Angew. Chem. Inter. Edit.* 38 (1999), 1088
- ⁵⁹ D. C. Crans, F. Jiang, O. P. Anderson, S. M. Miller, *Inorg. Chem.* 37 (1998), 6645
- ⁶⁰ B. Zhang, D. M. Poojary, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* 37 (1998), 249
- ⁶¹ D. M. Poojary, B. Zhang, A. Clearfield, *Angew. Chem.* 106 (1994), 2420
- ⁶² *International Tables for X-Ray Crystallography* (1962), 258
- ⁶³ H. Haas, M. Jansen, *Angew. Chem.* 112 (2000), 4533
- ⁶⁴ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1987), S1
- ⁶⁵ G. M. Sheldrick, *SHELXL 93*, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen (1993)
- ⁶⁶ I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Cryst.* B32 (1976), 1957
- ⁶⁷ I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst.* B41 (1985), 244
- ⁶⁸ N. E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Cryst.* B47 (1991) 192

A Anhang

A.1 Kristallographische Daten und Atomparameter von (NH₄)₁₀[(SeMo₆O₂₇)₂(C₄H₄)₃] · 19 H₂O

Tab. A-1 Kristallographische Daten von (NH₄)₁₀[(SeMo₆O₂₇)₂(C₄H₄)₃] · 19 H₂O

Formel	C ₁₂ H ₉₀ Mo ₁₂ N ₁₀ O ₇₃ Se ₂
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P -1 (Nr. 2)
Gitterkonstanten	a = 1119,76(11) pm α = 86,614(8) ° b = 1601,7(2) pm β = 77,351(7) ° c = 2314,3(2) pm γ = 71,871(7) °
Temperatur	213 K
Wellenlänge	71,073 pm
Volumen der EZ	3848,7(6) · 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten in der EZ	2
Formelmasse	2852,07 g/mol
Dichte (berechnet)	2,461 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	2,956 mm ⁻¹
Θ-Bereich	2,00 – 23,01 °
unabhängige Reflexe	10641 (aus 11643 gemessenen)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Goodnes-of-Fit an F ²	2,615
endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R1 = 0,0444 wR2 = 0,0671
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0594 wR2 = 0,0683
Extrema der letzten Differenzfouriersynthese	+1,014 / -1,061 e/10 ⁻⁶ pm ³

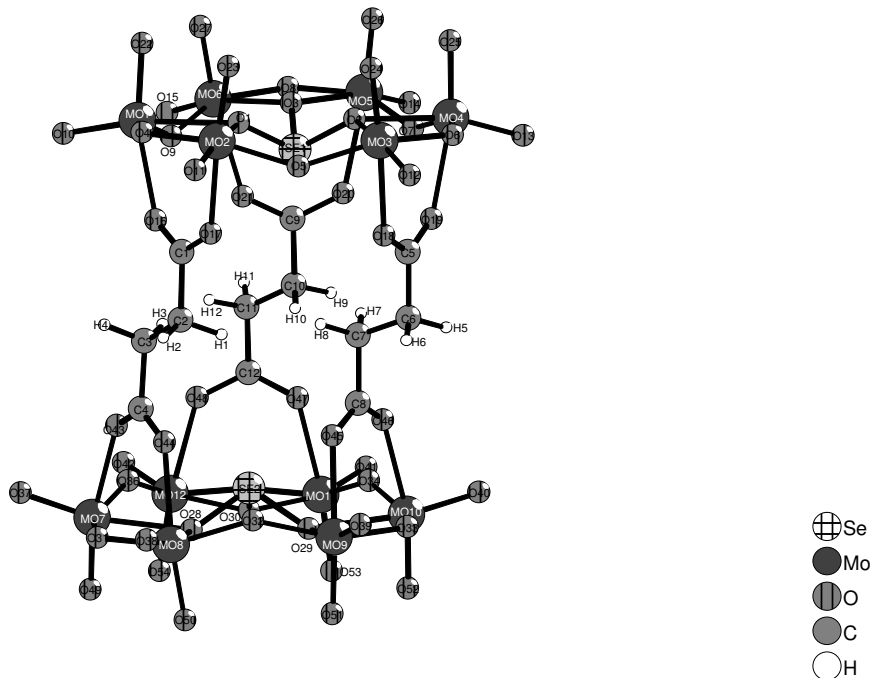


Abb. A-1 Numerierung der Atompositionen im [(SeMo₆O₂₇)₂(C₄H₄)₃]¹⁰⁻-Anion

Tab. A-2 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für
 $(\text{NH}_4)_{10}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_4)_3] \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$.
 $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} – Tensors.

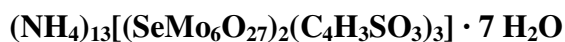
	x	y	z	U(eq)					
Se1	0.88713(9)	0.75799(6)	0.20445(4)	0.0205(2)	O47	0.6807(6)	1.2446(4)	0.2127(3)	0.033(2)
Mo1	1.01323(8)	0.70622(5)	0.33712(4)	0.0239(2)	O48	0.7327(6)	1.2329(4)	0.3021(3)	0.025(2)
Mo2	0.79716(8)	0.61074(5)	0.31610(4)	0.0245(2)	O49	0.3601(7)	1.3567(4)	0.4874(3)	0.037(2)
Mo3	0.71066(8)	0.62250(5)	0.17248(4)	0.0260(2)	O50	0.0968(6)	1.2542(5)	0.4635(3)	0.039(2)
Mo4	0.85174(9)	0.72555(6)	0.05948(4)	0.0300(2)	O51	0.0225(6)	1.2529(5)	0.3331(3)	0.038(2)
Mo5	1.09002(9)	0.82545(6)	0.08206(4)	0.0345(3)	O52	0.1817(6)	1.3699(4)	0.2106(3)	0.031(2)
Mo6	1.15883(8)	0.82150(6)	0.21734(4)	0.0257(2)	O53	0.3854(6)	1.4634(4)	0.2316(3)	0.028(2)
O1	0.9242(6)	0.6868(4)	0.2585(3)	0.024(2)	O54	0.4804(6)	1.4529(4)	0.3830(3)	0.027(2)
O2	0.8670(6)	0.6895(4)	0.1555(3)	0.024(2)	C1	0.7133(9)	0.8139(6)	0.3553(4)	0.024(2)
O3	1.0364(5)	0.7630(4)	0.1729(3)	0.0210(15)	C2	0.6002(8)	0.8965(5)	0.3765(4)	0.020(2)
O4	0.8992(6)	0.6363(4)	0.3646(3)	0.026(2)	H1	0.5557(8)	0.9179(5)	0.3445(4)	0.074(12)
O5	0.7061(6)	0.6411(4)	0.2531(3)	0.025(2)	H2	0.5400(8)	0.8810(5)	0.4090(4)	0.074(12)
O6	0.7313(6)	0.6634(4)	0.0913(3)	0.034(2)	C3	0.6419(9)	0.9703(6)	0.3970(4)	0.026(2)
O7	0.9348(6)	0.8080(4)	0.0717(3)	0.033(2)	H3	0.6992(9)	0.9873(6)	0.3640(4)	0.074(12)
O8	1.1844(6)	0.8534(4)	0.1337(3)	0.035(2)	H4	0.6900(9)	0.9478(6)	0.4277(4)	0.074(12)
O9	1.0503(6)	0.7985(4)	0.2877(3)	0.024(2)	C4	0.5303(9)	1.0516(6)	0.4209(4)	0.022(2)
O10	1.0456(7)	0.7285(5)	0.4016(3)	0.042(2)	C5	0.5974(9)	0.8354(6)	0.1540(5)	0.028(2)
O11	0.6880(7)	0.5772(4)	0.3668(3)	0.040(2)	C6	0.4958(10)	0.9226(6)	0.1708(5)	0.042(3)
O12	0.5686(7)	0.6015(5)	0.1778(3)	0.041(2)	H5	0.4779(10)	0.9541(6)	0.1350(5)	0.074(12)
O13	0.7994(7)	0.7670(5)	-0.0036(3)	0.046(2)	H6	0.4171(10)	0.9123(6)	0.1924(5)	0.074(12)
O14	1.1104(8)	0.8971(5)	0.0262(4)	0.062(3)	C7	0.5348(9)	0.9774(6)	0.2074(5)	0.038(3)
O15	1.2247(6)	0.8904(4)	0.2427(3)	0.040(2)	H7	0.6124(9)	0.9889(6)	0.1854(5)	0.074(12)
O16	0.8244(6)	0.8139(4)	0.3552(3)	0.025(2)	H8	0.5546(9)	0.9454(6)	0.2427(5)	0.074(12)
O17	0.6811(6)	0.7511(4)	0.3389(3)	0.027(2)	C8	0.4297(10)	1.0654(7)	0.2255(5)	0.035(3)
O18	0.5899(6)	0.7703(4)	0.1851(3)	0.030(2)	C9	0.9184(11)	0.9724(7)	0.1826(6)	0.041(3)
O19	0.6851(6)	0.8368(4)	0.1099(3)	0.033(2)	C10	0.8181(12)	1.0611(7)	0.1980(6)	0.067(4)
O20	0.9335(7)	0.9439(4)	0.1307(4)	0.048(2)	H9	0.8065(12)	1.0921(7)	0.1613(6)	0.074(12)
O21	0.9791(7)	0.9368(4)	0.2216(3)	0.037(2)	H10	0.7371(12)	1.0513(7)	0.2165(6)	0.074(12)
O22	1.1507(6)	0.6219(4)	0.3068(3)	0.032(2)	C11	0.8440(11)	1.1167(7)	0.2358(5)	0.054(4)
O23	0.9088(6)	0.5140(4)	0.2861(3)	0.034(2)	H11	0.9263(11)	1.1250(7)	0.2178(5)	0.074(12)
O24	0.8232(7)	0.5219(4)	0.1619(3)	0.037(2)	H12	0.8533(11)	1.0862(7)	0.2728(5)	0.074(12)
O25	0.9844(7)	0.6376(4)	0.0361(3)	0.044(2)	C12	0.7460(9)	1.2068(6)	0.2501(5)	0.029(2)
O26	1.1957(7)	0.7263(5)	0.0565(3)	0.051(2)	ON1	0.9909(9)	0.6869(7)	-0.1156(4)	0.098(4)
O27	1.2758(6)	0.7232(4)	0.2107(3)	0.038(2)	ON2	0.8256(8)	0.1328(6)	0.4002(4)	0.071(3)
Se2	0.42013(9)	1.22581(6)	0.32501(4)	0.0175(2)	ON3	0.3648(10)	0.5185(6)	0.5221(4)	0.090(3)
Mo7	0.45252(8)	1.24914(5)	0.47205(4)	0.0227(2)	ON4	1.0975(10)	0.4763(6)	0.0948(5)	0.097(4)
Mo8	0.22757(8)	1.16106(6)	0.45387(4)	0.0253(2)	ON5	-0.0727(9)	0.4102(5)	0.4169(4)	0.071(3)
Mo9	0.15178(8)	1.16409(6)	0.30770(4)	0.0242(2)	ON6	0.2106(8)	0.5116(6)	0.4240(4)	0.068(3)
Mo10	0.28983(8)	1.26734(6)	0.19387(4)	0.0231(2)	ON7	1.1447(10)	0.4376(6)	0.3332(5)	0.100(4)
Mo11	0.51987(8)	1.37421(5)	0.21694(4)	0.0203(2)	ON8	-0.0309(8)	-0.0510(5)	0.3714(4)	0.065(3)
Mo12	0.60089(8)	1.36168(5)	0.35000(4)	0.0196(2)	ON9	0.4200(8)	0.6067(5)	0.3007(4)	0.062(2)
O28	0.3492(6)	1.2424(4)	0.3978(3)	0.0202(15)	ON10	0.9189(8)	0.5829(5)	0.4812(3)	0.060(2)
O29	0.2880(5)	1.2489(4)	0.2945(3)	0.0187(14)	ON11	0.4177(11)	0.5539(7)	0.1005(5)	0.108(4)
O30	0.4582(6)	1.3204(4)	0.3089(3)	0.0189(14)	ON12	0.4479(6)	0.7795(4)	0.3069(3)	0.040(2)
O31	0.3276(6)	1.1904(4)	0.5018(3)	0.028(2)	ON13	-0.1030(7)	0.3609(5)	0.2362(3)	0.050(2)
O32	0.2156(6)	1.1295(4)	0.3772(3)	0.026(2)	ON14	0.1802(7)	0.0565(5)	0.1581(3)	0.045(2)
O33	0.1766(6)	1.1989(4)	0.2256(3)	0.025(2)	ON15	0.6186(10)	1.1527(9)	0.0884(5)	0.150(6)
O34	0.4440(6)	1.2934(4)	0.1940(3)	0.027(2)	ON16	0.8103(14)	1.2300(7)	0.0851(5)	0.147(6)
O35	0.6170(6)	1.4018(4)	0.2682(3)	0.0214(15)	ON17	1.4453(9)	0.7383(8)	0.0858(5)	0.113(4)
O36	0.5728(5)	1.2752(4)	0.4059(3)	0.0202(15)	ON18	1.2374(11)	1.0178(7)	-0.0475(5)	0.109(4)
O37	0.5457(6)	1.2241(4)	0.5243(3)	0.033(2)	ON19	0.2528(10)	0.9310(6)	0.3646(5)	0.099(4)
O38	0.1716(7)	1.0856(4)	0.4972(3)	0.040(2)	ON20	0.6387(13)	1.3476(7)	0.5681(5)	0.121(5)
O39	0.0839(6)	1.0835(4)	0.3039(3)	0.038(2)	ON21	0.1704(11)	1.5645(7)	0.1746(5)	0.115(4)
O40	0.2998(7)	1.2561(4)	0.1202(3)	0.036(2)	ON22	-0.1387(12)	1.2018(16)	0.5027(7)	0.339(16)
O41	0.6023(6)	1.3985(4)	0.1507(3)	0.035(2)	ON23	0.0486(15)	0.0954(10)	0.0654(6)	0.174(7)
O42	0.7374(6)	1.3738(4)	0.3637(3)	0.029(2)	ON24	1.2967(14)	0.4276(9)	0.0027(6)	0.171(7)
O43	0.5671(6)	1.1157(4)	0.4318(3)	0.024(2)	ON25	0.2181(17)	0.5921(12)	-0.0466(6)	0.247(10)
O44	0.4174(6)	1.0526(4)	0.4240(3)	0.027(2)	ON26	0.5257(16)	0.8466(13)	-0.0054(9)	0.257(11)
O45	0.3460(6)	1.0634(4)	0.2716(3)	0.033(2)	ON27	1.3638(16)	1.0067(16)	0.0451(7)	0.291(12)
O46	0.4372(6)	1.1312(4)	0.1937(3)	0.031(2)	ON28	1.5306(18)	0.3677(16)	0.0337(6)	0.299(12)
					O30	-0.2311(22)	1.0820(12)	0.5260(9)	0.162(11)

Tab. A-3 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $(\text{NH}_4)_{10}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_4)_3] \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Se1	0.0194(5)	0.0198(5)	0.0206(6)	-0.0062(4)	-0.0005(4)	-0.0049(4)
Mo1	0.0272(5)	0.0242(5)	0.0215(5)	-0.0048(4)	-0.0044(4)	-0.0092(4)
Mo2	0.0307(5)	0.0202(5)	0.0239(5)	-0.0053(4)	-0.0008(4)	-0.0119(4)
Mo3	0.0259(5)	0.0223(5)	0.0296(6)	-0.0123(4)	-0.0025(4)	-0.0071(4)
Mo4	0.0382(6)	0.0287(5)	0.0204(5)	-0.0097(4)	-0.0038(4)	-0.0063(5)
Mo5	0.0349(6)	0.0426(6)	0.0262(6)	0.0037(5)	-0.0013(5)	-0.0166(5)
Mo6	0.0205(5)	0.0256(5)	0.0303(6)	-0.0055(4)	0.0004(4)	-0.0092(4)
O1	0.028(4)	0.020(4)	0.024(4)	-0.004(3)	0.000(3)	-0.011(3)
O2	0.025(4)	0.027(4)	0.020(4)	-0.008(3)	-0.004(3)	-0.009(3)
O3	0.018(3)	0.028(4)	0.020(4)	-0.007(3)	-0.003(3)	-0.010(3)
O4	0.037(4)	0.027(4)	0.018(4)	-0.002(3)	-0.003(3)	-0.017(3)
O5	0.025(4)	0.028(4)	0.021(4)	-0.013(3)	-0.006(3)	-0.002(3)
O6	0.042(5)	0.027(4)	0.033(4)	-0.014(3)	-0.005(4)	-0.009(3)
O7	0.030(4)	0.034(4)	0.033(4)	-0.004(3)	-0.001(3)	-0.011(3)
O8	0.026(4)	0.043(4)	0.037(5)	0.008(4)	0.000(3)	-0.018(4)
O9	0.029(4)	0.021(4)	0.022(4)	-0.006(3)	-0.002(3)	-0.010(3)
O10	0.050(5)	0.060(5)	0.028(4)	-0.004(4)	-0.020(4)	-0.026(4)
O11	0.054(5)	0.033(4)	0.039(5)	-0.004(4)	0.001(4)	-0.027(4)
O12	0.037(5)	0.050(5)	0.041(5)	-0.017(4)	-0.003(4)	-0.020(4)
O13	0.063(6)	0.047(5)	0.031(5)	-0.008(4)	-0.021(4)	-0.010(4)
O14	0.074(6)	0.075(6)	0.054(6)	0.022(5)	-0.017(5)	-0.047(5)
O15	0.033(4)	0.048(5)	0.046(5)	-0.010(4)	0.001(4)	-0.029(4)
O16	0.023(4)	0.021(4)	0.029(4)	-0.011(3)	0.004(3)	-0.008(3)
O17	0.024(4)	0.028(4)	0.028(4)	-0.020(3)	-0.003(3)	-0.006(3)
O18	0.035(4)	0.025(4)	0.027(4)	-0.011(3)	-0.002(3)	-0.005(3)
O19	0.022(4)	0.028(4)	0.048(5)	-0.011(4)	-0.010(4)	0.000(3)
O20	0.050(5)	0.027(4)	0.069(6)	-0.010(4)	-0.035(5)	0.003(4)
O21	0.040(5)	0.025(4)	0.040(5)	-0.015(3)	-0.007(4)	-0.002(3)
O22	0.026(4)	0.025(4)	0.039(5)	-0.007(3)	-0.009(3)	0.004(3)
O23	0.035(4)	0.021(4)	0.047(5)	-0.007(3)	-0.022(4)	0.001(3)
O24	0.048(5)	0.027(4)	0.028(4)	-0.011(3)	-0.003(4)	-0.004(4)
O25	0.042(5)	0.035(4)	0.039(5)	-0.011(4)	0.000(4)	0.006(4)
O26	0.034(5)	0.058(5)	0.044(5)	-0.013(4)	-0.003(4)	0.009(4)
O27	0.026(4)	0.041(5)	0.035(5)	-0.011(4)	0.000(4)	0.006(3)
Se2	0.0182(5)	0.0171(5)	0.0168(5)	-0.0053(4)	-0.0023(4)	-0.0049(4)
Mo7	0.0291(5)	0.0223(5)	0.0175(5)	-0.0057(4)	-0.0032(4)	-0.0091(4)
Mo8	0.0227(5)	0.0336(5)	0.0204(5)	-0.0013(4)	-0.0021(4)	-0.0113(4)
Mo9	0.0194(5)	0.0291(5)	0.0262(5)	-0.0033(4)	-0.0061(4)	-0.0090(4)
Mo10	0.0242(5)	0.0282(5)	0.0179(5)	-0.0060(4)	-0.0050(4)	-0.0081(4)
Mo11	0.0213(5)	0.0216(5)	0.0172(5)	-0.0035(4)	-0.0013(4)	-0.0068(4)
Mo12	0.0225(5)	0.0172(5)	0.0201(5)	-0.0060(4)	-0.0037(4)	-0.0069(4)
O28	0.027(4)	0.027(4)	0.009(3)	-0.001(3)	0.000(3)	-0.014(3)
O29	0.022(4)	0.017(3)	0.018(4)	-0.004(3)	-0.004(3)	-0.007(3)
O30	0.024(4)	0.020(3)	0.014(4)	-0.001(3)	-0.004(3)	-0.008(3)
O31	0.034(4)	0.035(4)	0.015(4)	-0.001(3)	-0.003(3)	-0.013(3)
O32	0.029(4)	0.028(4)	0.022(4)	-0.006(3)	-0.008(3)	-0.006(3)
O33	0.028(4)	0.028(4)	0.024(4)	-0.005(3)	-0.010(3)	-0.009(3)
O34	0.025(4)	0.035(4)	0.024(4)	-0.007(3)	-0.004(3)	-0.013(3)
O35	0.022(4)	0.020(4)	0.023(4)	-0.002(3)	-0.001(3)	-0.010(3)
O36	0.023(4)	0.018(3)	0.024(4)	-0.002(3)	-0.008(3)	-0.010(3)
O37	0.041(5)	0.038(4)	0.026(4)	-0.003(3)	-0.012(4)	-0.018(4)
O38	0.046(5)	0.045(5)	0.036(5)	0.008(4)	-0.013(4)	-0.021(4)
O39	0.037(4)	0.049(5)	0.041(5)	-0.001(4)	-0.011(4)	-0.029(4)
O40	0.043(5)	0.055(5)	0.014(4)	-0.003(3)	-0.012(3)	-0.018(4)
O41	0.045(5)	0.036(4)	0.023(4)	0.000(3)	0.005(4)	-0.020(4)
O42	0.033(4)	0.027(4)	0.030(4)	-0.005(3)	-0.008(3)	-0.013(3)
O43	0.024(4)	0.014(3)	0.036(4)	-0.005(3)	-0.014(3)	-0.002(3)
O44	0.019(4)	0.026(4)	0.037(4)	-0.004(3)	-0.006(3)	-0.008(3)
O45	0.033(4)	0.029(4)	0.038(5)	-0.007(3)	-0.004(4)	-0.012(3)
O46	0.032(4)	0.027(4)	0.029(4)	-0.012(3)	-0.001(3)	-0.004(3)

O47	0.028(4)	0.034(4)	0.032(4)	-0.018(3)	-0.009(4)	0.004(3)
O48	0.024(4)	0.018(4)	0.029(4)	-0.013(3)	-0.009(3)	0.005(3)
O49	0.048(5)	0.025(4)	0.032(5)	-0.013(3)	-0.010(4)	0.001(4)
O50	0.026(4)	0.052(5)	0.027(4)	-0.011(4)	0.001(3)	0.002(4)
O51	0.020(4)	0.049(5)	0.035(5)	-0.005(4)	-0.002(3)	0.001(3)
O52	0.031(4)	0.027(4)	0.026(4)	0.003(3)	-0.009(3)	0.003(3)
O53	0.027(4)	0.027(4)	0.027(4)	-0.005(3)	-0.008(3)	-0.002(3)
O54	0.031(4)	0.016(4)	0.030(4)	-0.010(3)	-0.008(3)	0.000(3)
C1	0.034(6)	0.026(5)	0.010(5)	0.003(4)	-0.002(4)	-0.009(4)
C2	0.023(5)	0.019(5)	0.019(5)	-0.001(4)	-0.008(4)	-0.005(4)
C3	0.024(5)	0.020(5)	0.034(6)	-0.003(4)	-0.009(4)	-0.006(4)
C4	0.022(5)	0.023(5)	0.019(5)	0.004(4)	-0.004(4)	-0.007(4)
C5	0.025(5)	0.027(5)	0.038(6)	-0.011(5)	-0.011(5)	-0.010(4)
C6	0.033(6)	0.033(6)	0.055(7)	-0.018(5)	-0.006(5)	-0.003(5)
C7	0.028(5)	0.034(6)	0.050(6)	-0.017(5)	-0.005(5)	-0.005(4)
C8	0.034(6)	0.034(6)	0.043(6)	-0.021(5)	-0.015(5)	-0.012(5)
C9	0.039(6)	0.028(6)	0.059(7)	-0.008(5)	-0.017(6)	-0.009(5)
C10	0.070(7)	0.044(6)	0.094(8)	-0.023(6)	-0.044(7)	-0.004(6)
C11	0.050(6)	0.046(6)	0.056(7)	-0.028(5)	-0.030(6)	0.018(5)
C12	0.019(5)	0.024(5)	0.041(6)	-0.012(5)	-0.006(5)	-0.002(4)
ON1	0.066(7)	0.170(11)	0.044(6)	-0.048(6)	-0.001(5)	-0.015(7)
ON2	0.049(6)	0.075(6)	0.068(7)	-0.004(5)	-0.002(5)	0.003(5)
ON3	0.155(10)	0.077(7)	0.056(7)	-0.016(5)	-0.017(7)	-0.062(7)
ON4	0.088(8)	0.078(7)	0.110(9)	0.015(7)	-0.015(7)	-0.011(6)
ON5	0.087(7)	0.064(6)	0.075(7)	-0.012(5)	-0.050(6)	-0.015(5)
ON6	0.048(6)	0.098(7)	0.053(6)	-0.005(5)	-0.015(5)	-0.009(5)
ON7	0.119(9)	0.069(7)	0.094(9)	-0.029(6)	-0.039(7)	0.012(6)
ON8	0.057(6)	0.049(5)	0.086(7)	-0.021(5)	0.015(5)	-0.030(5)
ON9	0.062(6)	0.048(5)	0.073(7)	-0.006(5)	-0.010(5)	-0.016(5)
ON10	0.067(6)	0.062(6)	0.038(5)	-0.008(4)	-0.003(5)	-0.006(5)
ON11	0.138(10)	0.128(10)	0.101(9)	0.051(7)	-0.076(8)	-0.075(8)
ON12	0.031(4)	0.037(4)	0.051(5)	-0.015(4)	0.001(4)	-0.013(4)
ON13	0.047(5)	0.046(5)	0.055(6)	-0.006(4)	-0.002(4)	-0.015(4)
ON14	0.051(5)	0.052(5)	0.038(5)	-0.006(4)	-0.015(4)	-0.018(4)
ON15	0.067(8)	0.250(16)	0.061(8)	0.005(9)	0.010(6)	0.036(9)
ON16	0.212(15)	0.102(10)	0.077(9)	-0.028(7)	-0.025(9)	0.024(9)
ON17	0.055(7)	0.188(12)	0.084(9)	-0.051(8)	-0.015(6)	-0.009(7)
ON18	0.133(10)	0.094(8)	0.135(11)	0.048(7)	-0.073(9)	-0.061(8)
ON19	0.094(8)	0.051(6)	0.139(11)	-0.015(6)	-0.020(8)	-0.002(6)
ON20	0.220(14)	0.089(8)	0.089(9)	-0.015(6)	-0.070(9)	-0.071(9)
ON21	0.138(11)	0.088(8)	0.081(8)	-0.010(6)	-0.025(8)	0.021(7)
ON22	0.073(9)	0.726(40)	0.255(20)	-0.356(24)	0.049(11)	-0.167(17)
ON23	0.238(18)	0.221(16)	0.134(13)	0.072(11)	-0.117(13)	-0.131(14)
ON24	0.220(16)	0.191(14)	0.126(12)	-0.088(10)	0.021(11)	-0.122(13)
ON25	0.246(20)	0.295(22)	0.114(13)	-0.064(13)	0.121(13)	-0.057(17)
ON26	0.166(17)	0.326(25)	0.258(23)	-0.156(20)	-0.082(16)	0.008(17)
ON27	0.161(16)	0.521(35)	0.108(14)	0.024(18)	-0.057(12)	0.028(20)
ON28	0.219(20)	0.595(38)	0.074(12)	-0.087(17)	-0.023(13)	-0.104(23)
O30	0.249(24)	0.081(15)	0.124(19)	-0.010(12)	-0.025(16)	-0.013(14)

A.2 Kristallographische Daten und Atomparameter für



Tab. A-4 Kristallographische Daten von $(\text{NH}_4)_{13}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{SO}_3)_3] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Formel	$\text{C}_{12}\text{H}_{75}\text{Mo}_{12}\text{N}_{13}\text{O}_{70}\text{S}_3\text{Se}_2$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P -1 (Nr. 2)
Gitterkonstanten	$a = 13,1054 (6) \text{ pm}$ $\alpha = 97,789(3)^\circ$ $b = 16,3960 (7) \text{ pm}$ $\beta = 105,844 (3)^\circ$ $c = 21,9517 (9) \text{ pm}$ $\gamma = 111,011 (3)^\circ$
Temperatur	183 K
Wellenlänge	71,073 pm
Volumen der EZ	$4090,4 (3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten in der EZ	2
Formelmasse	2927,23 g/mol
Dichte (berechnet)	2377 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	$2,862 \text{ mm}^{-1}$
Θ -Bereich	$1,87^\circ$ bis $27,44^\circ$
unabhängige Reflexe	17327 (aus 25280 gemessenen)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an $ F ^2$
Goodnes-of-Fit an $ F ^2$	1,089
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0875$ $wR2 = 0,1992$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0,1538$ $wR2 = 0,2434$
Extrema der letzten Differenzfouriersynthese	$+2,070 / -1,185 \text{ e}/10^{-6} \text{ pm}^3$

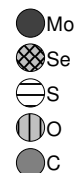
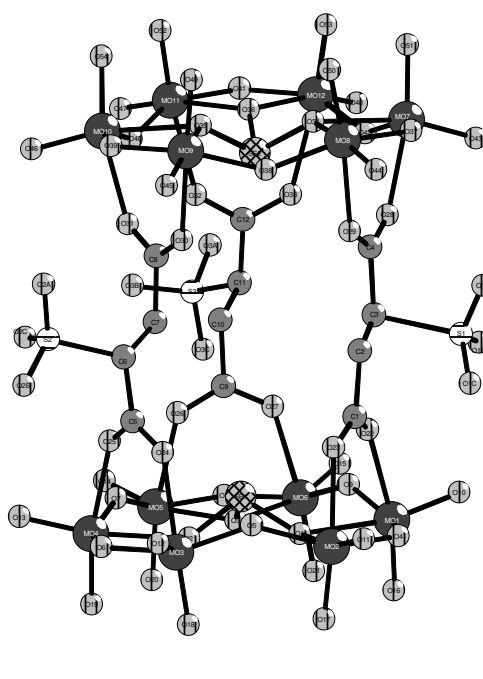


Abb. A-2 Numerierung der Atompositionen im $[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{SO}_3)_3]^{13-}$ -Anion

Tab. A-5 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $(\text{NH}_4)_{13}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{SO}_3)_3] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
 $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} – Tensors

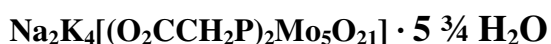
	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Mo(1)	3112(1)	4366(1)	1766(1)	36(1)	O(32)	231(9)	8585(7)	1398(5)	41(2)
Mo(2)	4412(1)	4953(1)	3410(1)	39(1)	O(33)	1176(9)	8372(7)	735(5)	39(2)
Mo(3)	2785(1)	5196(1)	4455(1)	38(1)	O(34)	4477(8)	10541(7)	2152(5)	34(2)
Mo(4)	-44(1)	4798(1)	3794(1)	37(1)	O(35)	3287(8)	10714(6)	2912(4)	30(2)
Mo(5)	-1472(1)	4122(1)	2016(1)	37(1)	O(36)	2304(8)	10200(7)	1640(5)	34(2)
Mo(6)	56(1)	3957(1)	1035(1)	34(1)	O(37)	6337(9)	10574(7)	2042(5)	41(2)
Mo(7)	4998(1)	10185(1)	1260(1)	36(1)	O(38)	5369(9)	10595(8)	3465(5)	44(3)
Mo(8)	6267(1)	10857(1)	2908(1)	40(1)	O(39)	3115(9)	10954(7)	4026(5)	41(2)
Mo(9)	4560(1)	11014(1)	3950(1)	35(1)	O(40)	847(8)	9969(7)	2387(4)	36(2)
Mo(10)	1747(1)	10635(1)	3272(1)	35(1)	O(41)	566(9)	9795(7)	651(5)	38(2)
Mo(11)	421(1)	10031(1)	1498(1)	32(1)	O(42)	3350(8)	9593(6)	855(5)	36(2)
Mo(12)	1992(1)	9825(1)	547(1)	34(1)	O(43)	5451(11)	9690(9)	709(5)	52(3)
Se(1)	1633(1)	5013(1)	2743(1)	33(1)	O(44)	7520(10)	10794(10)	3336(7)	65(4)
Se(2)	3188(1)	9970(1)	2242(1)	31(1)	O(45)	5237(10)	10979(8)	4723(5)	51(3)
S(1)	5739(8)	7399(7)	1778(6)	115(3)	O(46)	689(10)	10408(8)	3612(6)	51(3)
S(2)	1478(4)	8196(3)	4558(3)	61(1)	O(47)	-1067(9)	9626(8)	1281(6)	48(3)
S(3)	-1596(3)	6602(3)	706(2)	47(1)	O(48)	1475(10)	9245(8)	-259(5)	44(3)
O(1)	2558(8)	4542(7)	2665(5)	36(2)	O(49)	5142(9)	12136(7)	3963(5)	44(3)
O(1A)	6623(19)	8255(15)	1845(16)	157(12)	O(50)	6589(10)	11978(8)	3014(6)	53(3)
O(1B)	4950(20)	6842(16)	1105(14)	153(10)	O(51)	5215(10)	11224(8)	1105(6)	51(3)
O(1C)	6210(20)	6900(20)	2126(17)	184(13)	O(52)	880(9)	11181(7)	1654(5)	40(2)
O(2)	1402(8)	4714(6)	3423(4)	34(2)	O(53)	2635(10)	10929(7)	544(6)	45(3)
O(2C)	279(13)	7863(10)	4125(8)	86(5)	O(54)	2003(9)	11697(7)	3168(5)	44(3)
O(2B)	1613(17)	7814(11)	5111(9)	93(5)	C(1)	4355(17)	6438(11)	2602(9)	55(4)
O(2A)	2041(11)	9162(9)	4747(7)	61(3)	C(2)	4850(30)	7451(16)	2603(15)	117(12)
O(3)	386(8)	4219(7)	2150(5)	37(2)	C(3)	4500(20)	7686(13)	2083(13)	101(10)
O(3C)	-1996(11)	5623(8)	534(6)	55(3)	C(4)	4867(15)	8725(12)	2110(9)	52(4)
O(3B)	-1984(11)	6896(10)	1215(7)	70(4)	C(5)	1986(14)	6809(10)	4067(8)	43(4)
O(3A)	-1866(12)	6965(10)	141(8)	76(4)	C(6)	2273(16)	7814(12)	4118(9)	59(5)
O(4)	4451(9)	4674(8)	2535(5)	45(3)	C(7)	2056(15)	7974(11)	3464(9)	51(4)
O(5)	3791(9)	5469(7)	3980(5)	42(2)	C(8)	2505(14)	8999(10)	3483(8)	41(3)
O(6)	1361(9)	5145(7)	4550(5)	41(2)	C(9)	76(14)	5888(10)	1637(7)	39(3)
O(7)	-766(9)	4788(7)	2914(5)	43(2)	C(10)	434(15)	6906(11)	1654(8)	47(4)
O(8)	-1391(9)	3869(7)	1146(5)	39(2)	C(11)	-20(14)	7069(12)	1000(7)	45(4)
O(9)	1737(9)	4516(7)	1370(5)	41(2)	C(12)	499(12)	8071(10)	1047(7)	34(3)
O(10)	3790(9)	4565(8)	1205(5)	48(3)	O(1W)	-2664(11)	2439(7)	-499(6)	53(3)
O(11)	5878(10)	5450(8)	3841(6)	57(3)	O(2W)	-2748(13)	1770(10)	681(8)	76(4)
O(12)	3754(10)	5828(7)	5229(5)	46(3)	O(3W)	3838(13)	2993(10)	4558(7)	69(4)
O(13)	-870(11)	5125(8)	4158(6)	52(3)	O(4W)	1681(11)	-1091(9)	-1706(7)	61(3)
O(14)	-2757(10)	4249(8)	1819(7)	57(3)	O(5W)	978(11)	1814(9)	512(6)	58(3)
O(15)	-222(10)	4027(8)	239(5)	45(3)	N(1A)	9210(20)	6732(15)	5035(14)	108(9)
O(16)	2549(10)	3215(8)	1653(6)	49(3)	N(2A)	-6529(15)	1532(13)	-534(11)	86(6)
O(17)	4000(10)	3897(7)	3520(5)	48(3)	N(3A)	-382(16)	-2527(12)	-2572(10)	84(6)
O(18)	2607(10)	4117(7)	4455(5)	45(3)	N(4A)	-4149(16)	6925(11)	-486(10)	72(5)
O(19)	-588(10)	3655(7)	3717(6)	50(3)	N(5A)	-952(15)	8264(11)	2434(10)	73(5)
O(20)	-1851(10)	3059(7)	2101(6)	51(3)	N(6A)	-2269(16)	4287(10)	-529(8)	65(4)
O(21)	-150(9)	2848(7)	1004(5)	43(3)	N(7A)	72(14)	-1933(11)	-3707(10)	73(5)
O(22)	3673(10)	5902(7)	2079(6)	47(3)	N(8A)	-5076(14)	-2764(10)	-1671(10)	67(5)
O(23)	4631(11)	6292(8)	3152(6)	57(3)	N(9A)	-2444(16)	3311(11)	4254(9)	72(5)
O(24)	2811(9)	6570(7)	4284(5)	44(3)	N(10A)	-5944(14)	584(10)	-4301(8)	61(4)
O(25)	936(10)	6266(7)	3809(5)	45(3)	N(11A)	3761(16)	2433(11)	2518(8)	63(4)
O(26)	-542(10)	5574(7)	1962(6)	46(3)	N(12A)	-1081(12)	6625(9)	2862(7)	48(3)
O(27)	465(10)	5470(7)	1308(5)	45(3)	N(13A)	5102(12)	7559(8)	4308(7)	43(3)
O(28)	4538(10)	8891(7)	1574(5)	48(3)	O(1W2)	7960(60)	9300(50)	3630(40)	210(30)
O(29)	5453(10)	9311(8)	2658(6)	53(3)	O(2W2)	-3100(40)	5370(30)	2840(20)	125(14)
O(30)	3559(9)	9486(7)	3720(6)	46(3)	O(3W2)	-4060(30)	5170(30)	990(20)	105(11)
O(31)	1700(9)	9259(7)	3254(5)	45(3)	O(4W2)	7470(30)	7160(20)	4429(18)	91(10)

Tab. A-6 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $(\text{NH}_4)_{13}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{SO}_3)_3] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Mo(1)	35(1)	39(1)	33(1)	10(1)	11(1)	16(1)
Mo(2)	38(1)	38(1)	35(1)	8(1)	6(1)	15(1)
Mo(3)	49(1)	31(1)	28(1)	8(1)	7(1)	17(1)
Mo(4)	46(1)	33(1)	35(1)	11(1)	18(1)	15(1)
Mo(5)	34(1)	35(1)	38(1)	5(1)	12(1)	11(1)
Mo(6)	38(1)	34(1)	27(1)	6(1)	8(1)	15(1)
Mo(7)	36(1)	35(1)	37(1)	11(1)	14(1)	13(1)
Mo(8)	33(1)	46(1)	35(1)	7(1)	8(1)	13(1)
Mo(9)	35(1)	37(1)	28(1)	8(1)	5(1)	13(1)
Mo(10)	35(1)	34(1)	33(1)	10(1)	11(1)	13(1)
Mo(11)	32(1)	31(1)	33(1)	9(1)	8(1)	13(1)
Mo(12)	38(1)	30(1)	29(1)	8(1)	8(1)	14(1)
Se(1)	37(1)	29(1)	29(1)	8(1)	9(1)	12(1)
Se(2)	33(1)	30(1)	29(1)	10(1)	8(1)	13(1)
S(1)	94(5)	123(7)	155(8)	29(6)	90(6)	44(5)
S(2)	63(3)	50(3)	63(3)	0(2)	38(2)	10(2)
S(3)	35(2)	46(2)	46(2)	5(2)	4(2)	11(2)
O(1)	28(5)	41(6)	34(5)	3(4)	2(4)	18(4)
O(1A)	123(17)	116(16)	330(40)	90(20)	170(20)	77(14)
O(1B)	112(17)	123(19)	160(20)	-43(17)	22(16)	24(14)
O(1C)	120(19)	240(30)	250(40)	160(30)	130(20)	60(20)
O(2)	42(5)	29(5)	22(4)	8(4)	7(4)	8(4)
O(2C)	68(9)	71(10)	84(11)	-12(8)	28(8)	2(7)
O(2B)	139(15)	66(10)	102(13)	37(9)	76(12)	41(10)
O(2A)	55(7)	54(8)	72(9)	8(7)	28(7)	20(6)
O(3)	37(5)	41(6)	31(5)	12(4)	6(4)	18(4)
O(3C)	58(7)	42(7)	52(7)	6(6)	13(6)	11(5)
O(3B)	42(7)	80(10)	79(10)	-1(8)	19(7)	23(7)
O(3A)	64(9)	72(10)	79(10)	31(8)	11(7)	21(7)
O(4)	40(6)	51(7)	45(6)	3(5)	11(5)	26(5)
O(5)	46(6)	31(5)	41(6)	2(5)	8(5)	15(5)
O(6)	54(6)	35(6)	32(5)	8(4)	14(5)	15(5)
O(7)	46(6)	42(6)	46(6)	12(5)	19(5)	20(5)
O(8)	40(6)	44(6)	34(5)	10(5)	8(4)	21(5)
O(9)	44(6)	48(6)	36(5)	12(5)	14(5)	24(5)
O(10)	43(6)	63(8)	40(6)	13(5)	21(5)	21(5)
O(11)	37(6)	59(8)	46(7)	9(6)	-5(5)	5(5)
O(12)	52(6)	37(6)	34(5)	-1(5)	-1(5)	17(5)
O(13)	66(8)	53(7)	41(6)	10(5)	20(6)	29(6)
O(14)	38(6)	59(8)	72(8)	13(7)	15(6)	20(6)
O(15)	52(6)	53(7)	30(5)	7(5)	11(5)	26(5)
O(16)	50(7)	49(7)	51(7)	12(5)	14(5)	26(5)
O(17)	60(7)	42(6)	38(6)	14(5)	10(5)	20(5)
O(18)	67(7)	36(6)	36(6)	14(5)	16(5)	26(5)
O(19)	58(7)	38(6)	52(7)	16(5)	28(6)	11(5)
O(20)	45(6)	34(6)	55(7)	2(5)	15(5)	0(5)
O(21)	47(6)	37(6)	45(6)	7(5)	13(5)	19(5)
O(22)	46(6)	42(6)	47(7)	15(5)	16(5)	12(5)
O(23)	71(8)	44(7)	44(7)	8(6)	20(6)	12(6)
O(24)	49(6)	24(5)	45(6)	13(5)	6(5)	6(4)
O(25)	54(7)	32(6)	44(6)	12(5)	8(5)	18(5)
O(26)	53(7)	43(6)	50(7)	17(5)	25(6)	23(5)
O(27)	55(7)	40(6)	46(6)	21(5)	20(5)	22(5)
O(28)	55(7)	41(6)	41(6)	7(5)	9(5)	20(5)
O(29)	57(7)	47(7)	52(7)	21(6)	14(6)	21(6)
O(30)	44(6)	45(6)	52(7)	21(5)	9(5)	23(5)
O(31)	39(6)	38(6)	48(6)	12(5)	7(5)	12(5)
O(32)	45(6)	30(5)	44(6)	11(5)	18(5)	8(4)
O(33)	38(6)	37(6)	46(6)	14(5)	16(5)	16(4)
O(34)	27(5)	47(6)	33(5)	13(4)	11(4)	18(4)
O(35)	36(5)	26(5)	27(5)	10(4)	8(4)	14(4)
O(36)	27(5)	40(6)	36(5)	13(4)	6(4)	16(4)
O(37)	36(5)	52(7)	37(5)	14(5)	11(4)	21(5)
O(38)	41(6)	53(7)	31(5)	12(5)	6(4)	18(5)
O(39)	37(6)	42(6)	38(6)	10(5)	12(5)	13(5)
O(40)	34(5)	42(6)	26(5)	11(4)	8(4)	10(4)
O(41)	40(6)	36(5)	37(5)	4(4)	8(4)	18(4)
O(42)	37(5)	30(5)	36(5)	9(4)	9(4)	12(4)
O(43)	63(7)	69(8)	39(6)	19(6)	20(6)	41(6)
O(44)	41(7)	92(10)	60(8)	10(7)	10(6)	33(7)
O(45)	55(7)	62(8)	30(5)	18(5)	5(5)	20(6)
O(46)	47(6)	57(7)	55(7)	22(6)	24(6)	20(6)

O(47)	36(6) U ¹¹	56(7) U ²²	52(7) U ³³	12(6) U ²³	9(5) U ¹³	24(5) U ¹²
O(48)	52(6)	48(7)	37(6)	17(5)	16(5)	23(5)
O(49)	40(6)	42(6)	44(6)	6(5)	10(5)	15(5)
O(50)	48(7)	47(7)	47(7)	8(5)	13(5)	5(5)
O(51)	47(6)	42(6)	70(8)	22(6)	28(6)	17(5)
O(52)	54(6)	35(6)	37(5)	19(5)	17(5)	20(5)
O(53)	50(6)	30(5)	55(7)	18(5)	18(5)	14(5)
O(54)	44(6)	38(6)	48(6)	15(5)	11(5)	17(5)
C(1)	72(12)	33(9)	55(11)	14(8)	23(10)	15(8)
C(2)	140(20)	57(14)	110(20)	59(15)	-2(18)	6(14)
C(3)	130(20)	27(10)	89(17)	8(10)	-28(15)	19(11)
C(4)	50(10)	50(10)	53(11)	9(9)	17(8)	20(8)
C(5)	48(9)	30(8)	42(8)	9(7)	7(7)	11(7)
C(6)	50(10)	48(10)	53(10)	11(9)	0(8)	6(8)
C(7)	51(10)	37(9)	65(11)	22(8)	12(8)	19(7)
C(8)	42(9)	31(8)	45(9)	12(7)	13(7)	10(7)
C(9)	46(9)	36(8)	36(8)	14(7)	13(7)	16(7)
C(10)	46(9)	48(10)	41(9)	7(7)	10(7)	21(7)
C(11)	52(9)	57(10)	29(7)	12(7)	10(7)	29(8)
C(12)	37(7)	31(7)	34(7)	6(6)	13(6)	14(6)
O(1W)	64(7)	28(6)	64(8)	9(5)	21(6)	19(5)
O(2W)	77(10)	70(10)	85(11)	15(8)	42(8)	29(8)
O(3W)	78(9)	69(9)	54(8)	11(7)	11(7)	33(7)
O(4W)	52(7)	67(8)	71(9)	14(7)	21(6)	34(6)
O(5W)	67(8)	64(8)	45(7)	10(6)	12(6)	36(7)
N(1A)	150(20)	87(15)	160(20)	64(16)	120(20)	75(15)
N(2A)	51(10)	66(12)	110(16)	14(11)	10(10)	6(8)
N(3A)	68(11)	51(10)	102(15)	21(10)	-6(10)	17(8)
N(4A)	75(11)	51(10)	95(14)	5(9)	36(10)	32(9)
N(5A)	72(11)	42(9)	97(14)	6(9)	47(10)	5(8)
N(6A)	88(12)	41(8)	60(10)	14(7)	20(9)	21(8)
N(7A)	55(10)	57(10)	96(14)	-12(9)	23(9)	22(8)
N(8A)	51(9)	45(9)	100(14)	9(9)	28(9)	19(7)
N(9A)	75(11)	54(10)	71(11)	-1(9)	39(9)	7(8)
N(10A)	61(10)	52(9)	62(10)	17(8)	5(8)	25(7)
N(11A)	89(12)	51(9)	70(11)	27(8)	35(9)	44(9)
N(12A)	47(8)	38(7)	62(9)	15(7)	14(7)	23(6)
N(13A)	47(7)	30(7)	47(7)	10(6)	14(6)	10(6)

A.3 Kristallographische Daten und Atomparameter für



Tab. A-7 Kristallographische Daten von $\text{Na}_2\text{K}_4[(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{P})_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}] \cdot 5 \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$

Formel	$\text{C}_4\text{H}_{15,5}\text{K}_4\text{Mo}_5\text{Na}_2\text{O}_{30,75}\text{P}_2$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P -1 (Nr. 2)
Gitterkonstanten	$a = 1094,05(12) \text{ pm}$ $\alpha = 71,192(5)^\circ$ $b = 1171,85(6) \text{ pm}$ $\beta = 80,406(8)^\circ$ $c = 1356,30(12) \text{ pm}$ $\gamma = 76,249(6)^\circ$
Temperatur	293 K
Wellenlänge	71,073 pm
Volumen der EZ	$1591,2(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten in der EZ	2
Formelmasse	1299,67 g/mol
Dichte (berechnet)	$2,713 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$2,680 \text{ mm}^{-1}$
Θ -Bereich	$2,07 - 25,00^\circ$
unabhängige Reflexe	5544 (aus 5856 gemessenen)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an $ F ^2$
Goodnes-of-Fit an $ F ^2$	1,176
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0307$ $wR2 = 0,0669$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0339$ $wR2 = 0,0683$
Extrema der letzten Differenzfouriersynthese	$+1,770 / -0,920 \text{ e}/10^{-6} \text{ pm}^3$
numerische Absorptionskorrektur	$0,375 / 0,857$
min. / max. Transmission	

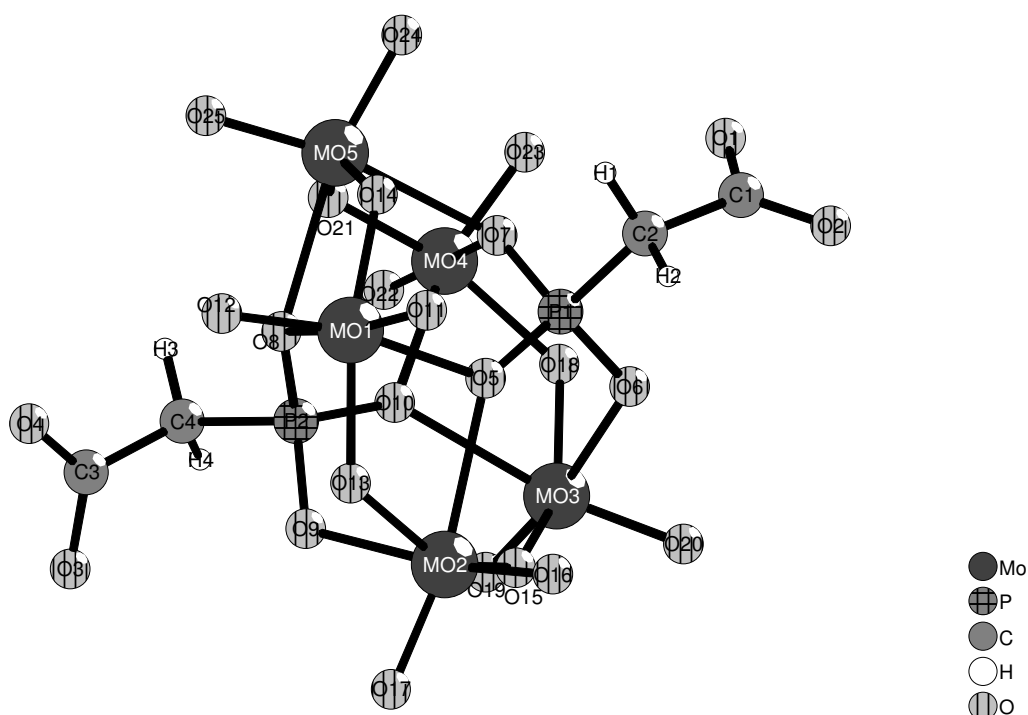


Abb. A-3 Numerierung der Atompositionen im $[(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{P})_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}]^{6-}$ - Anion

Tab. A-8 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Na}_2\text{K}_4[(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{P})_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}] \cdot 5\frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$.
 $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} – Tensors.

	x	y	z	U(eq)					
Mo1	0,77657(4)	0,01985(4)	0,10141(3)	0,01868(12)	O12	0,7990(4)	0,1568(3)	0,1093(3)	0,0306(9)
Mo2	0,96647(4)	-0,25436(4)	0,20609(4)	0,01912(12)	O13	0,9369(3)	-0,0793(3)	0,1454(3)	0,0220(8)
Mo3	0,74781(4)	-0,44935(4)	0,37887(4)	0,01826(12)	O14	0,5956(3)	0,0463(3)	0,1171(3)	0,0205(8)
Mo4	0,48123(4)	-0,24971(4)	0,42191(3)	0,01723(11)	O15	0,8932(3)	-0,3882(3)	0,2980(3)	0,0204(8)
Mo5	0,48966(4)	0,02797(4)	0,24549(4)	0,01854(12)	O16	1,0004(4)	-0,3007(4)	0,0955(3)	0,0303(9)
P1	0,63970(12)	-0,23358(12)	0,17067(10)	0,0158(3)	O17	1,1124(4)	-0,2843(4)	0,2488(3)	0,0294(9)
P2	0,75456(12)	-0,13976(12)	0,37496(10)	0,0152(3)	O18	0,5699(3)	-0,4110(3)	0,4119(3)	0,0209(8)
C1	0,4972(6)	-0,2934(5)	0,0563(4)	0,0269(13)	O19	0,7962(4)	-0,4896(4)	0,5026(3)	0,0282(9)
C2	0,5835(6)	-0,2060(5)	0,0474(4)	0,0271(13)	O20	0,7701(4)	-0,5900(3)	0,3596(3)	0,0276(9)
H1	0,5376(6)	-0,1218(5)	0,0241(4)	0,032(8)	O21	0,4675(3)	-0,0759(3)	0,3868(3)	0,0215(8)
H2	0,6546(6)	-0,2172(5)	-0,0042(4)	0,032(8)	O22	0,4654(4)	-0,2835(4)	0,5544(3)	0,0286(9)
C3	0,8243(6)	-0,0244(7)	0,4978(5)	0,037(2)	O23	0,3403(3)	-0,2597(3)	0,3881(3)	0,0253(9)
C4	0,7300(5)	-0,0981(5)	0,4945(4)	0,0237(12)	O24	0,3481(4)	0,0423(4)	0,2010(3)	0,0281(9)
H3	0,6452(5)	-0,0503(5)	0,5010(4)	0,032(8)	O25	0,4789(4)	0,1651(4)	0,2685(3)	0,0296(9)
H4	0,7372(5)	-0,1722(5)	0,5535(4)	0,032(8)	OW3	0,9042(4)	0,0357(4)	0,7162(4)	0,0382(10)
O1	0,3988(4)	-0,2913(4)	0,1200(3)	0,0351(10)	OW2	0,9226(5)	-0,3969(4)	0,6120(4)	0,0461(12)
O2	0,5311(5)	-0,3672(4)	0,0029(4)	0,0498(13)	OW1	0,5614(6)	-0,5895(5)	0,1613(4)	0,067(2)
O3	0,9204(6)	-0,0824(6)	0,5446(6)	0,078(2)	OW4	0,2764(7)	-0,6065(6)	0,2311(6)	0,089(2)
O4	0,8108(7)	0,0852(6)	0,4544(5)	0,074(2)	OW5	0,8523(8)	-0,5251(10)	0,1030(7)	0,130(4)
O5	0,7572(3)	-0,1757(3)	0,1531(3)	0,0189(8)	OW6	1,0171(11)	-0,2583(11)	-0,2507(9)	0,120(6)
O6	0,6774(3)	-0,3717(3)	0,2199(3)	0,0212(8)	K1	1,09518(12)	-0,25468(13)	0,46744(11)	0,0356(3)
O7	0,5328(3)	-0,1753(3)	0,2393(3)	0,0190(8)	K2	0,4093(2)	-0,48463(14)	0,31995(12)	0,0428(4)
O8	0,7001(3)	-0,0265(3)	0,2868(3)	0,0189(8)	K3	0,7113(2)	0,23159(15)	0,28748(12)	0,0452(4)
O9	0,8942(3)	-0,1845(3)	0,3498(3)	0,0201(8)	K4	0,2553(2)	-0,4027(2)	0,03927(13)	0,0500(4)
O10	0,6845(3)	-0,2469(3)	0,3961(3)	0,0185(8)	Na1	0,2809(2)	-0,1454(2)	0,2006(2)	0,0322(5)
O11	0,7972(4)	0,0336(4)	-0,0289(3)	0,0303(9)	Na2	0,9275(3)	-0,1557(3)	-0,0982(2)	0,0665(10)

Besetzungsfaktor für OW6 0,75(2).

Tab. A-9 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Na}_2\text{K}_4[(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{P})_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}] \cdot 5\frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo1	0.0186(2)	0.0171(2)	0.0187(2)	-0.0020(2)	-0.0006(2)	-0.0058(2)
Mo2	0.0150(2)	0.0202(2)	0.0214(2)	-0.0062(2)	0.0005(2)	-0.0037(2)
Mo3	0.0177(2)	0.0143(2)	0.0206(2)	-0.0018(2)	-0.0036(2)	-0.0026(2)
Mo4	0.0151(2)	0.0178(2)	0.0174(2)	-0.0030(2)	-0.0001(2)	-0.0048(2)
Mo5	0.0174(2)	0.0157(2)	0.0205(2)	-0.0034(2)	-0.0011(2)	-0.0027(2)
P1	0.0160(6)	0.0166(6)	0.0150(6)	-0.0038(5)	-0.0026(5)	-0.0042(5)
P2	0.0147(6)	0.0166(6)	0.0150(6)	-0.0046(5)	-0.0018(5)	-0.0042(5)
C1	0.033(3)	0.024(3)	0.025(3)	-0.005(2)	-0.014(3)	-0.003(2)
C2	0.032(3)	0.032(3)	0.016(3)	-0.001(2)	-0.004(2)	-0.011(3)
C3	0.031(3)	0.051(4)	0.045(4)	-0.037(3)	-0.006(3)	-0.004(3)
C4	0.030(3)	0.024(3)	0.020(3)	-0.010(2)	-0.001(2)	-0.007(2)
O1	0.030(2)	0.036(2)	0.041(3)	-0.011(2)	-0.005(2)	-0.010(2)
O2	0.070(4)	0.043(3)	0.046(3)	-0.026(2)	0.000(3)	-0.015(3)
O3	0.062(4)	0.067(4)	0.131(6)	-0.056(4)	-0.054(4)	0.005(3)
O4	0.110(5)	0.061(4)	0.068(4)	-0.006(3)	-0.020(4)	-0.057(4)
O5	0.016(2)	0.017(2)	0.023(2)	-0.0044(15)	-0.0036(15)	-0.0046(15)
O6	0.026(2)	0.018(2)	0.020(2)	-0.0049(15)	-0.005(2)	-0.005(2)
O7	0.018(2)	0.018(2)	0.021(2)	-0.0060(15)	-0.0006(15)	-0.0039(15)
O8	0.018(2)	0.018(2)	0.020(2)	-0.0036(15)	-0.0040(15)	-0.0047(15)
O9	0.014(2)	0.025(2)	0.021(2)	-0.006(2)	-0.0026(14)	-0.0037(15)
O10	0.016(2)	0.016(2)	0.024(2)	-0.0035(15)	-0.0052(15)	-0.0049(14)
O11	0.028(2)	0.037(2)	0.022(2)	-0.004(2)	0.000(2)	-0.008(2)
O12	0.035(2)	0.020(2)	0.036(2)	-0.005(2)	-0.002(2)	-0.010(2)
O13	0.019(2)	0.020(2)	0.027(2)	-0.004(2)	-0.003(2)	-0.007(2)
O14	0.018(2)	0.021(2)	0.017(2)	-0.0004(15)	-0.0022(14)	-0.0020(15)
O15	0.016(2)	0.019(2)	0.025(2)	-0.005(2)	-0.0023(15)	-0.0014(15)
O16	0.028(2)	0.035(2)	0.028(2)	-0.011(2)	0.003(2)	-0.006(2)
O17	0.020(2)	0.029(2)	0.037(2)	-0.009(2)	-0.002(2)	-0.004(2)
O18	0.018(2)	0.016(2)	0.026(2)	-0.004(2)	0.000(2)	-0.0051(15)
O19	0.030(2)	0.027(2)	0.024(2)	-0.002(2)	-0.008(2)	-0.004(2)

O20	0.033(2)	0.017(2)	0.032(2)	-0.005(2)	-0.006(2)	-0.005(2)
O21	0.024(2)	0.019(2)	0.020(2)	-0.006(2)	0.002(2)	-0.004(2)
O22	0.031(2)	0.031(2)	0.023(2)	-0.005(2)	0.001(2)	-0.009(2)
O23	0.019(2)	0.025(2)	0.031(2)	-0.006(2)	-0.002(2)	-0.006(2)
O24	0.020(2)	0.029(2)	0.033(2)	-0.005(2)	-0.005(2)	-0.003(2)
O25	0.033(2)	0.021(2)	0.034(2)	-0.010(2)	-0.001(2)	-0.005(2)
OW3	0.033(2)	0.044(3)	0.043(3)	-0.016(2)	-0.002(2)	-0.013(2)
OW2	0.041(3)	0.041(3)	0.054(3)	-0.010(2)	-0.008(2)	-0.009(2)
OW1	0.099(5)	0.040(3)	0.059(4)	-0.012(3)	-0.014(3)	-0.006(3)
OW4	0.083(5)	0.073(5)	0.102(6)	-0.016(4)	-0.001(4)	-0.016(4)
OW5	0.111(7)	0.179(9)	0.142(8)	-0.118(7)	-0.027(6)	-0.001(6)
OW6	0.121(11)	0.124(10)	0.124(10)	-0.072(8)	-0.002(7)	0.003(8)
K1	0.0210(6)	0.0387(8)	0.0393(8)	-0.0021(6)	-0.0047(6)	-0.0029(6)
K2	0.0591(10)	0.0358(8)	0.0372(8)	-0.0114(6)	-0.0088(7)	-0.0127(7)
K3	0.0572(10)	0.0441(9)	0.0383(8)	-0.0189(7)	-0.0054(7)	-0.0077(7)
K4	0.0435(9)	0.0652(11)	0.0474(9)	-0.0181(8)	-0.0049(7)	-0.0199(8)
Na1	0.0336(13)	0.0322(13)	0.0306(13)	-0.0076(10)	-0.0039(10)	-0.0076(10)
Na2	0.075(2)	0.067(2)	0.036(2)	-0.0104(15)	-0.002(2)	0.017(2)

A.4 Kristallographische Daten und Atomparameter von $\text{K}_8[\{\text{SeO}_3(\text{O}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{P}\}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$

Tab. A-10 Kristallographische Daten von $\text{K}_8[\{\text{SeO}_3(\text{O}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{P}\}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$

Formel	$\text{C}_{10}\text{H}_{40}\text{K}_8\text{Mo}_5\text{N}_2\text{O}_{49}\text{P}_2\text{Se}_2$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/c
Gitterkonstanten	$a = 2905,4 (3) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 1029,23 (8) \text{ pm}$ $\beta = 92,256 (12)^\circ$ $c = 1849,6 (2) \text{ pm}$ $\gamma = 90^\circ$
Temperatur	293 K
Wellenlänge	71,073 pm
Volumen der EZ	$5,4728 (9) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten in der EZ	4
Formelmasse	1984,80 g/mol
Dichte (berechnet)	$2,409 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$3,231 \text{ mm}^{-1}$
Θ -Bereich	2,12 bis $23,01^\circ$
unabhängige Reflexe	3789 (aus 7558 gemessenen)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an $ F ^2$
Goodnes-of-Fit an $ F ^2$	1,243
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0431$ $wR2 = 0,0902$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0662$ $wR2 = 0,0971$
Extrema der letzten Differenzfouriersynthese	$+1,241 / -0,746 \text{ e/}10^{-6}\text{pm}^3$
numerische Absorptionskorrektur	
min. / max. Transmission	0,664 / 0,747

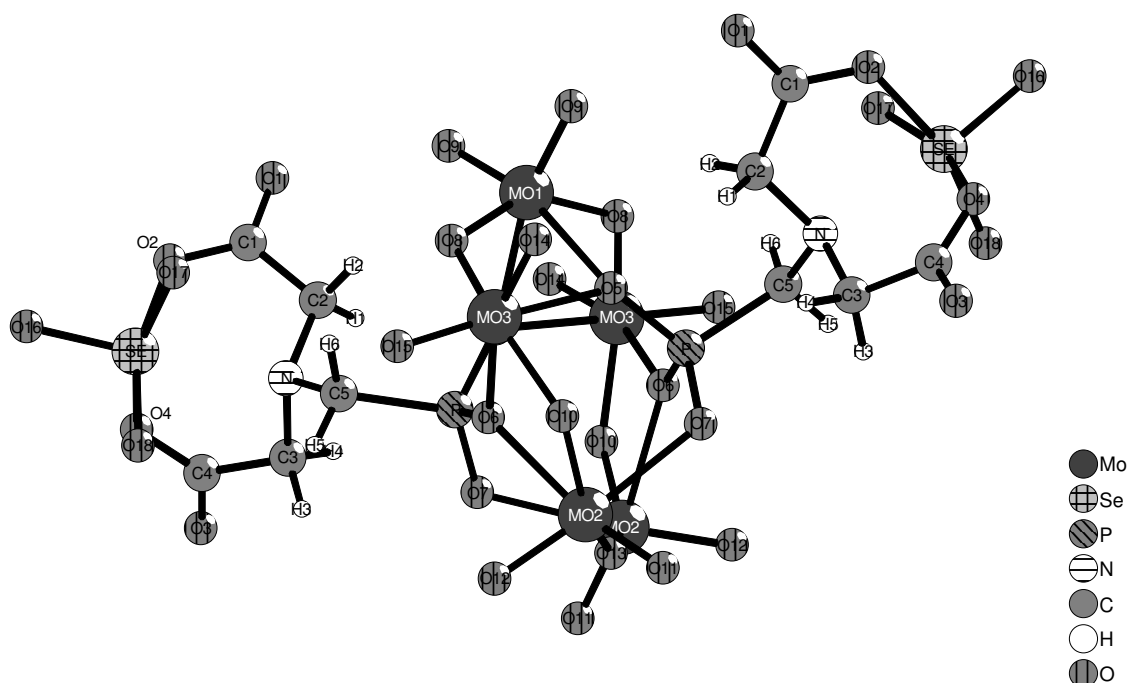


Abb. A-4 Numerierung der Atompositionen im $[\{\text{SeO}_3(\text{O}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{P}\}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}]^{8-}$ - Anion

Tab. A-11 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{K}_8[\{\text{SeO}_3(\text{O}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{P}\}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$
 $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} – Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$					
Mo1	0.5000	0.65473(11)	-0.2500	0.0182(3)	O5	0.5213(2)	0.4764(6)	-0.1764(3)	0.0192(13)
Mo2	0.52406(2)	0.14675(8)	-0.34139(4)	0.0186(2)	O6	0.5530(2)	0.3322(6)	-0.2748(3)	0.0198(13)
Mo3	0.55283(3)	0.46274(8)	-0.37072(4)	0.0195(2)	O7	0.5477(2)	0.2446(6)	-0.1499(3)	0.0222(14)
Se	0.70491(3)	0.56547(9)	-0.10492(4)	0.0183(2)	O8	0.5540(2)	0.5995(6)	-0.2980(3)	0.0210(14)
K1	0.65842(8)	0.7952(3)	0.1149(2)	0.0543(7)	O9	0.4750(2)	0.7583(6)	-0.3132(3)	0.0278(15)
K2	0.72730(9)	0.9202(3)	-0.07745(14)	0.0558(7)	O10	0.5342(2)	0.2894(6)	-0.4041(3)	0.0210(14)
K3	0.50032(7)	0.7949(2)	-0.03491(11)	0.0312(5)	O11	0.4989(2)	0.0363(6)	-0.4003(3)	0.0267(15)
K4	0.58732(8)	-0.0077(2)	-0.17784(14)	0.0463(6)	O12	0.5786(2)	0.0845(6)	-0.3283(3)	0.0281(15)
P	0.55615(7)	0.3663(2)	-0.19294(11)	0.0143(5)	O13	0.5000	0.0984(8)	-0.2500	0.021(2)
N	0.6277(2)	0.4796(7)	-0.1032(4)	0.024(2)	O14	0.5336(2)	0.5521(6)	-0.4438(3)	0.032(2)
C1	0.6213(3)	0.7004(11)	-0.0469(5)	0.036(3)	O15	0.6102(2)	0.4473(7)	-0.3810(3)	0.034(2)
C2	0.5975(3)	0.5887(9)	-0.0834(6)	0.033(2)	O16	0.7545(2)	0.6410(7)	-0.0711(3)	0.038(2)
H1	0.5744(3)	0.5551(9)	-0.0517(6)	0.051(13)	O17	0.6870(3)	0.6582(10)	-0.1784(5)	0.071(3)
H2	0.5816(3)	0.6208(9)	-0.1269(6)	0.051(13)	O18	0.7215(2)	0.4209(9)	-0.1419(5)	0.069(3)
C3	0.6278(3)	0.3710(11)	-0.0489(5)	0.037(3)	OW1A	0.7257(13)	0.6829(57)	0.2027(15)	0.076(12)
H3	0.6310(3)	0.2878(11)	-0.0738(5)	0.051(13)	OW1B	0.7119(19)	0.5982(103)	0.1938(25)	0.108(27)
H4	0.5986(3)	0.3704(11)	-0.0254(5)	0.051(13)	OW2	0.7454(11)	0.1781(20)	-0.1225(21)	0.197(25)
C4	0.6663(3)	0.3844(12)	0.0078(6)	0.041(3)	OW3	0.7791(10)	0.1107(36)	-0.1834(14)	0.062(14)
C5	0.6138(3)	0.4285(10)	-0.1780(5)	0.027(2)	OW4	0.6416(4)	0.0245(10)	-0.0392(6)	0.105(4)
H5	0.6351(3)	0.3590(10)	-0.1897(5)	0.051(13)	OW5	0.6740(3)	0.0882(15)	-0.2050(7)	0.121(5)
H6	0.6182(3)	0.4990(10)	-0.2123(5)	0.051(13)	OW6	0.5883(2)	1.1487(8)	0.0759(4)	0.056(2)
O1	0.5963(2)	0.7910(8)	-0.0243(5)	0.057(2)	OW7	0.6814(3)	1.0419(9)	0.1652(5)	0.071(3)
O2	0.6642(2)	0.6997(8)	-0.0397(5)	0.060(2)	OW8	0.6244(2)	0.7885(7)	-0.2611(4)	0.047(2)
O3	0.6645(2)	0.3125(8)	0.0625(4)	0.057(2)	Besetzungsfaktoren: OW1A 0,51(10), OW1B 0,49(10), OW2 0,68(3), OW3 0,32(3)				
O4	0.6976(2)	0.4664(9)	-0.0035(4)	0.059(2)					

Tab. A-12 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{K}_8[\{\text{SeO}_3(\text{O}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{P}\}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$

Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo1	0.0217(6)	0.0183(6)	0.0146(5)	0.000	0.0020(4)	0.000
Mo2	0.0215(4)	0.0183(4)	0.0161(4)	-0.0021(3)	0.0031(3)	0.0005(3)
Mo3	0.0239(4)	0.0194(4)	0.0157(4)	-0.0007(3)	0.0055(3)	-0.0017(4)
Se	0.0110(4)	0.0260(5)	0.0180(5)	-0.0005(4)	0.0006(3)	-0.0046(4)
K1	0.0359(14)	0.060(2)	0.067(2)	-0.018(2)	0.0089(13)	-0.0089(13)
K2	0.055(2)	0.061(2)	0.051(2)	0.0043(14)	-0.0048(13)	-0.0053(14)
K3	0.0385(12)	0.0294(12)	0.0254(11)	0.0025(10)	-0.0036(9)	-0.0011(10)
K4	0.0387(14)	0.045(2)	0.055(2)	-0.0020(13)	0.0034(11)	0.0112(12)
P	0.0170(11)	0.0150(12)	0.0109(10)	-0.0011(9)	0.0002(8)	-0.0004(9)
N	0.024(4)	0.029(4)	0.020(4)	0.005(4)	-0.005(3)	-0.004(4)
C1	0.029(6)	0.045(7)	0.035(6)	-0.013(5)	0.005(5)	-0.010(5)
C2	0.025(5)	0.031(6)	0.043(6)	-0.011(5)	-0.007(5)	0.003(5)
C3	0.037(6)	0.047(7)	0.028(5)	0.015(5)	-0.006(5)	-0.012(5)
C4	0.022(5)	0.060(8)	0.039(6)	0.008(6)	-0.009(5)	-0.005(5)
C5	0.021(5)	0.039(6)	0.020(5)	0.003(4)	0.002(4)	-0.001(4)
O1	0.034(4)	0.060(5)	0.080(6)	-0.038(5)	0.013(4)	-0.001(4)
O2	0.028(4)	0.058(5)	0.093(7)	-0.040(5)	-0.004(4)	-0.004(4)
O3	0.050(5)	0.074(6)	0.045(5)	0.039(5)	-0.024(4)	-0.019(4)
O4	0.044(4)	0.090(6)	0.041(4)	0.020(5)	-0.018(4)	-0.039(5)
O5	0.020(3)	0.022(3)	0.016(3)	-0.003(3)	0.001(2)	-0.001(3)
O6	0.026(3)	0.018(3)	0.016(3)	-0.004(3)	0.000(2)	-0.002(3)
O7	0.021(3)	0.025(3)	0.021(3)	0.001(3)	-0.002(3)	0.001(3)
O8	0.020(3)	0.022(3)	0.022(3)	-0.004(3)	0.007(3)	-0.007(3)
O9	0.038(4)	0.024(4)	0.021(3)	0.009(3)	-0.001(3)	0.006(3)
O10	0.030(3)	0.022(3)	0.011(3)	-0.003(3)	0.008(3)	-0.003(3)
O11	0.035(4)	0.021(3)	0.024(3)	-0.005(3)	0.001(3)	-0.002(3)
O12	0.024(3)	0.026(4)	0.034(4)	0.003(3)	-0.003(3)	0.005(3)
O13	0.022(4)	0.024(5)	0.017(4)	0.000	0.003(4)	0.000
O14	0.049(4)	0.027(4)	0.020(3)	0.004(3)	0.005(3)	0.004(3)
O15	0.023(3)	0.038(4)	0.042(4)	-0.010(3)	0.010(3)	-0.003(3)
O16	0.029(4)	0.050(4)	0.034(4)	-0.004(4)	0.006(3)	-0.006(4)
O17	0.054(5)	0.092(7)	0.065(6)	0.037(5)	-0.019(4)	-0.033(5)
O18	0.026(4)	0.079(7)	0.101(7)	-0.035(6)	-0.001(4)	-0.006(4)
OW1A	0.088(17)	0.071(26)	0.071(14)	0.024(13)	0.006(12)	-0.016(17)
OW1B	0.089(24)	0.139(63)	0.099(21)	0.057(30)	0.048(17)	0.030(31)
OW2	0.205(31)	0.075(14)	0.294(46)	0.060(20)	-0.198(34)	-0.045(16)
OW3	0.059(21)	0.079(25)	0.044(18)	0.004(16)	-0.021(14)	-0.044(17)
OW4	0.124(9)	0.067(7)	0.125(10)	0.002(7)	0.035(8)	0.026(7)
OW5	0.062(7)	0.183(13)	0.118(10)	-0.031(10)	0.009(6)	-0.018(8)
OW6	0.051(5)	0.064(6)	0.054(5)	0.014(5)	-0.003(4)	-0.005(4)
OW7	0.053(5)	0.065(6)	0.097(7)	-0.018(6)	0.011(5)	0.001(5)
OW8	0.045(4)	0.035(4)	0.062(5)	-0.001(4)	0.010(4)	-0.011(4)

Ich möchte an dieser Stelle all denen danken, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben:

Meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. Christian Robl danke ich für die Überlassung dieses interessanten Themas, für wertvolle Ratschläge und Diskussionen und für seine Geduld.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Weigand danke ich für die Unterstützung bei der Verlängerung des Arbeitsvertrages.

Herrn Dr. Helmar Görts gilt mein Dank für eine Strukturanalyse mit dem Flächendetektor-Einkristalldiffraktometer Cappa CCD.

Weiterhin möchte ich Frau Meike Roos, Frau Simone Honorato, Herrn Jeremie Pichereau, Herrn Mark Kirchner und Herrn Henning Schirmer, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen, danken.

Ich bedanke mich bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises, insbesondere bei Frau Christina Apfel und Herrn Roberto Köferstein, für die Unterstützung meiner Arbeit.

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe.

Jena, 01.08.2002

Thesen zur Dissertation

Strukturelle und präparative Beiträge zur Chemie der Carboxylat- und Phosphonatderivate von Polyoxometallaten

vorgelegt von

Robert Kircheisen

1. Polyoxometallate der allgemeinen Formel $[X_xM_yO_z]^{n-}$ ($X=Si, P, As, Se$ usw., $M=V, Nb, Ta, Mo, W$) entstehen hauptsächlich durch Polykondensationsreaktionen in sauren wäßrigen Lösungen. Einige wenige Vertreter der Polyoxometallate zeichnen sich durch ihre herausragende Stabilität aus und sind oft unter dem Namen ihrer Entdecker bekannt z.B. als *Keggin*-, *Anderson-Evans*-, *Dexter-Silverton*- oder *Dawson*-Anion.
2. Weitere Anionentypen lassen sich durch sorgfältige Wahl der Syntheseparameter als Zwischenprodukte dieser Kondensationsreaktionen darstellen. Die sich dabei ausbildenden Gleichgewichte sind in vielen Fällen schwer vorhersagbar und reagieren häufig sehr empfindlich auf kleinste Veränderungen.
3. In Lösungen, die Molybdat- und Selenitionen enthalten, können bei Zugabe von Carbonsäuren entsprechende Carboxylatohexamolybdoselenit-Verbindungen gebildet werden: $6 MoO_4^{2-} + SeO_3^{2-} + 3 RCOOH + 9 H^+ \rightarrow [SeMo_6O_{27}(CR)_3]^{5-} + 6 H_2O$.
4. Das hypothetische Hexamolybdoselenit–Anion $[SeMo_6O_{21}(OH)_6]^{8-}$ stellt das anorganische Grundgerüst dieser Verbindungsklasse dar.
5. Die Strukturen des Trisuccinato- und des Trisulfosuccinato-di(hexamolybdoselenit) – Anions wurden durch Röntgenkristallstrukturanalysen an Einkristallen von

$(\text{NH}_4)_{10}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_4)_3] \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_{13}[(\text{SeMo}_6\text{O}_{27})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{SO}_3)_3] \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ gelöst.

Elementaranalyse und thermoanalytische Untersuchungen stehen in guter Übereinstimmung mit der Summenformel $\text{H}_2[\text{SeMo}_6\text{O}_{25}(\text{OH})_2\{\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CHNH}_3\text{C}\}_2] \cdot \text{ca. } 7 \text{ H}_2\text{O}$ für das Kondensationsprodukt mit Arginin. Die Existenz weiterer Kondensationsprodukte des Hexamolybdoselenits mit Glutaminsäure, Tetracarbonsäure, Alanin und Acetylendicarbonsäure konnte infrarotspektroskopisch nachgewiesen werden.

5. Die Probleme bei den Synthesen dieser Verbindungen liegen in einer Reihe von Konkurrenzreaktionen begründet, die zur Bildung thermodynamisch stabilerer Iso- und Heteropolymolybdate führen können. Die große Vielzahl der beeinflussenden Faktoren wie pH-Wert, Temperatur, Konzentration, stöchiometrisches Verhältnis der eingesetzten Stoffe, Reihenfolge der Zugabe, Art der weiteren anwesenden Kationen usw. macht es schwierig, diese Stabilitätsinseln aufzufinden und ihnen auszuweichen. Auch sehr ähnliche Systeme können dabei untereinander sehr große Unterschiede aufweisen
6. Werden dem System Molybdat–Selenit–Carbonsäure anstelle der Carbonsäure Phosphonocarbonsäuren angeboten, scheinen sich bevorzugt Pentamolybdodiphosphonate vom *Strandberg*-Typ zu bilden.
7. Defektvarianten des *Keggin*-Anions reagieren mit Phosphonsäuren nach:

$$[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-} + 2 \text{ RPO}(\text{OH})_2 + 4 \text{ H}^+ \xrightarrow{\text{MeCN}} [\text{PW}_9\text{O}_{34}(\text{RPO})_2]^{5-} + 4 \text{ H}_2\text{O}.$$
Bei vergleichbaren Umsetzungen mit Carbonsäuren konnten trotz breiter Variation der Versuchsbedingungen in verschiedenen Lösungsmitteln nicht die gewünschten Produkte isoliert werden.
8. Pentamolybdodiphosphonate vom *Strandberg*-Typ bilden sich in sauren wäßrigen Lösungen bei Anwesenheit einer entsprechenden Phosphonsäure und Molybdationen:

$$5 \text{ MoO}_4^{2-} + 2 \text{ RPO}(\text{OH})_2 + 6 \text{ H}^+ \rightarrow [(\text{RP})_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}]^{4-} + 5 \text{ H}_2\text{O}.$$

9. Durch Umsatz von Phosphonoessigsäure und Phosphonomethyliminodiessigsäure und seleniger Säure mit Molybdaten konnten $\text{Na}_2\text{K}_4[(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{P})_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}] \cdot 5 \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_8[\{\text{SeO}_3(\text{O}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{P}\}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ erhalten werden.

10. Die Formel $\text{K}_8[\{\text{SeO}_3(\text{O}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{P}\}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ geht von der Annahme aus, daß Selen in der Oxidationsstufe 6 vorliegt. Trifft diese Annahme nicht zu, erhöht sich die Anionenladung von 8 auf 12.

Die beiden Carboxylatgruppen des Phosphonomethyliminodiessigsäurerestes sind durch ein quadratisch-pyramidal von Sauerstoff koordiniertes Selenatom miteinander verbrückt. Unter Einbeziehung des Kontaktes zum Stickstoff erhält man eine oktaedrische Koordination für Selen ($\text{KZ} = 5 + 1$).

Für die Annahme der Oxidationsstufe 6 für Selen spricht folgende Überlegung: Ein neutrales SeO_3 – Teilchen kann aufgrund seines lewis-sauren Charakters mit den negativ geladenen Carboxylatsauerstoffatomen und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs einen Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukt bilden.